

# 薄层富羟基高岭石提升 $g-C_3N_4$ 光催化去除 NO 效率的研究

刘梦月,董国辉\*,肖晨阳

(陕西科技大学环境科学与工程学院,陕西 西安 710000)

**摘要:**采用尿素饱和溶液改变高岭石片层厚度制备薄层富羟基高岭石(IK),再与石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )复合,成功制备了全新光催化材料 IKCN。结果表明,薄层高岭石与  $g-C_3N_4$  形成界面化学键,显著提升光催化去除 NO 活性至 74%,是纯  $g-C_3N_4$  的 2 倍。剥离高岭石暴露出更多层间羟基,增加了  $g-C_3N_4$  与高岭石形成界面化学键的机率 and 碳空位浓度。界面化学键加快了电子分离与传输,碳空位增强了催化剂表面氧气吸附能力;界面化学键和碳空位的协同作用促进了活性氧自由基的产生,从而提升了 IKCN 光催化转化 NO 的效率。

**关键词:**高岭石;石墨相氮化碳;光催化;一氧化氮

中图分类号:X701.7;O644.1;O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0119-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.023

## Thin layer hydroxy-rich kaolinite for enhancing photocatalytic removal efficiency of NO by $g-C_3N_4$

LIU Meng-yue, DONG Guo-hui\*, XIAO Chen-yang

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China)

**Abstract:** Thin layer hydroxy-rich kaolinite (IK) is prepared through using saturated urea solution to change the thickness of kaolinite sheet, and then compounded with graphite phase carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) to prepare IKCN successfully, a new photocatalytic material. It is found that the interfacial chemical bonds formed between thin kaolinite and  $g-C_3N_4$  significantly increases the photocatalytic activity of IKCN in NO removal to 74%, which is twice that of pure  $g-C_3N_4$ . Stripping kaolinite exposes more inter-layer hydroxyl groups, which increase the probability of forming interfacial chemical bonds between  $g-C_3N_4$  and kaolinite, and the concentration of carbon vacancies. Furthermore, the interfacial chemical bonds accelerate the separation and transfer of electrons, and the carbon vacancy enhances the oxygen adsorption ability on the catalyst surface. The synergistic effect between interfacial chemical bonds and carbon vacancies promotes the generation of reactive oxygen radicals, thereby improving the efficiency of IKCN in photocatalytic conversion to NO.

**Key words:** kaolinite;  $g-C_3N_4$ ; photocatalysis; nitric oxide

NO、NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 的循环是大气光化学反应的核心。随着工业化进程加快,化石燃料燃烧释放的 NO<sub>x</sub> 打破了自然界循环的平衡<sup>[1]</sup>。过度排放的 NO 不仅直接危害人体健康,间接引发酸雨、光化学烟雾等环境问题,对自然生态系统造成深远影响<sup>[2-4]</sup>。2023年,中国市场全年消费石油 7.5 亿 t,再创历史新高,这些燃料燃烧释放的 NO<sub>x</sub> 不容忽视<sup>[5]</sup>。

能源消耗急剧增加导致环境污染问题加剧。消除环境污染需要消耗能源来进行处理,构成了环境保护和能源使用之间的一个重要平衡问题<sup>[6-8]</sup>。为实现环境保护与能源节约的双重目标,利用光催化剂降解大气污染物十分必要。 $g-C_3N_4$  因其原料

成本低、制备方法简单,在光催化领域备受关注,然而光生载流子的低利用率是限制其应用的主要因素<sup>[9-11]</sup>。采用负载贵金属、构造特殊形貌等方法可以提升光生载流子利用率<sup>[12-14]</sup>。但是复杂的制备方法和高昂的原料成本阻碍了  $g-C_3N_4$  的推广应用。

天然层状硅酸盐因具有表面丰富的活性位点和层结构,在多个技术领域展示独特价值,是催化剂的良好载体和天然改性剂<sup>[15]</sup>。高岭石表面丰富的羟基增强了其催化潜力,这些羟基可以吸附水和其他反应物质,为催化反应提供必要的活性中心<sup>[16]</sup>。丰富的层结构可提升高岭石的比表面积,为改善催化剂做出了贡献<sup>[17]</sup>。但是由于层间氢键的限制,高岭

收稿日期:2024-06-11;修回日期:2024-07-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21876104,21603109)

作者简介:刘梦月(1998-),女,硕士生,研究方向为光催化去除 NO 和杀菌,1309757065@qq.com;董国辉(1984-),男,博士,教授,研究方向为光催化降解环境污染物、固体废弃物资源化利用,通讯联系人:dongguohui@sust.edu.cn。

石比表面积难以进一步扩大。因为高岭石表面羟基浓度也不易控制。这些问题都阻碍了高岭石对催化剂的深入改造。

笔者通过尿素剥片法优化高岭石的片层厚度,制备得到薄层富羟基高岭石,结合  $g-C_3N_4$  制备了一种新型光催化材料薄层富羟基高岭石  $g-C_3N_4$  (IKCN),其光催化去除 NO 效率远高于纯  $g-C_3N_4$ 。此外,明确了高岭石层间结构和表面羟基优化  $g-C_3N_4$  的作用机制,详细探讨了该复合材料光催化降解 NO 机理。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

三聚氰胺 ( $C_3H_6N_6$ )、高岭石 [ $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ]、硝酸银 ( $AgNO_3$ )、溴化钾 (KBr)、碘化钾 (KI)、重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

X 射线衍射仪 (Bruker D8)、电子顺磁共振仪 (Bruker A300),德国布鲁克公司生产; $N_2$ -脱附 BET 分析仪 (ASAP2460),MicromeriticInstrument 生产;X 射线光电子能谱仪 (XSP, XSAM800),英国 Kratos 公司生产;电化学工作站 (ChenhuaH660E),上海辰华仪器有限公司生产。

### 1.3 实验方法

(1)  $g-C_3N_4$  的制备过程:将 4 g 三聚氰胺加入 50 mL 陶瓷坩埚中,盖上盖子放入马弗炉中,具体的煅烧条件是在空气气氛中,以  $14^\circ C/min$  的升温速率升至  $520^\circ C$  并保温 4 h,待温度降至室温,取出制得的  $g-C_3N_4$  (CN) 样品研磨后保存<sup>[18]</sup>。

(2) 薄层高岭石制备方法:10 g 天然高岭石粉末 (PK) 加入到 40 mL 的尿素饱和溶液中,在  $60^\circ C$  的温度下连续搅拌 24 h,然后用乙醇溶液清洗 5 次,纯水清洗 5 次,冷冻干燥过夜后研磨制得成品薄片高岭石 (IK)。

(3) 复合材料的制备方法:将 IK 和 CN 分别以不同比例混合均匀后研磨,加入 50 mL 坩埚中加盖放入马弗炉,以  $14^\circ C/min$  的升温速率升至  $520^\circ C$  并保温 4 h,待温度降至室温,取出样品研磨制得 IKCN10、IKCN30、IKCN50、IKCN70 和 IKCN90,保存备用。

(4) 光催化去除 NO 能力测试:采用流量控制器控制空气流速为  $0.284 L/min$ 、 $500 \mu L/L$  的 NO 气体流速为  $12.9 mL/min$ ,将 NO 气体与空气混合模拟

实际大气中 NO 污染气体,连续不断通入加盖石英反应器中,控制反应器中 NO 体积分数为  $800 \mu L/L$ ,相对湿度为 5%。在反应器上方加照 300 W 氙灯 (波长大于  $420 nm$ )。样品制备方法:50 mg 样品在水中超声分散均匀,倾倒在半径为 3 cm 的表面皿上,烘干后放入反应器中。待体系中 NO 体积分数达到平衡,打开氙灯光照,用 ThermoScientific 公司生产的 42c-TL 型  $NO_x$  分析仪对 NO 和  $NO_2$  体积分数进行实时监测。光催化转化 NO 效率的计算式为:

$$n_{NO} = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中: $C_0$  和  $C$  分别为起始 NO 体积分数和实时的 NO 体积分数。

$NO_2$  生产效率计算式为:

$$n_{NO_2} = [C_{NO_2}/(C_0 - C)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $C_{NO_2}$  为体系中实时  $NO_2$  浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化去除 NO 能力测试

薄层高岭石与  $g-C_3N_4$  的系列复合材料 IKCN-X 光催化降解 NO 的性能如图 1 所示。

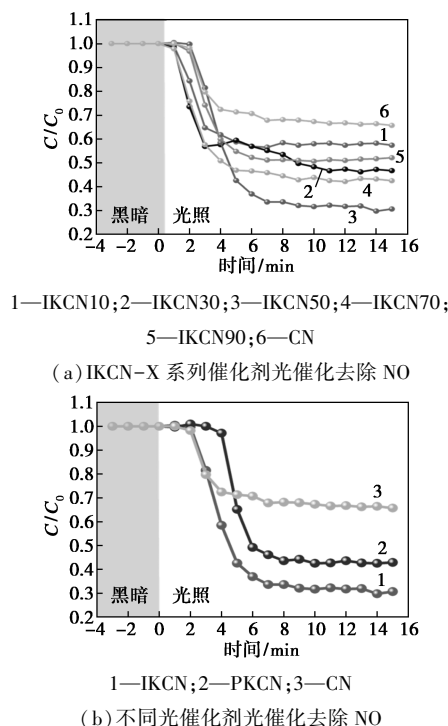


图 1 不同光催化剂光催化去除 NO 的性能曲线

从图 1(a) 中可以看出,IKCN-50 (以下简称为 IKCN) 达到最佳去除效率。为了更深入地分析和比较,以同样比例合成了以天然高岭石 (PK) 与  $g-C_3N_4$  构成的复合材料 PKCN。实验结果表明,在室温下接受可见光 (波长超过  $420 nm$ ) 照射的条件下,

经过黑暗中的吸脱附平衡之后,持续 10 min 的光照使各系统的 NO 体积分数达到平衡状态。从图 1 (b)中可以看出,在 15 min 的光照后,相较于 PKCN (NO 去除率 58%) 和 CN (NO 去除率 35%),IKCN (NO 去除率 74%) 的 NO 去除效率提升 16% 和 39%。

## 2.2 高岭石的形貌与结构

利用透射电镜直观地观察天然高岭石 (PK) 与薄层高岭石 (IK) 片层结构的变化情况,结果如图 2 所示。

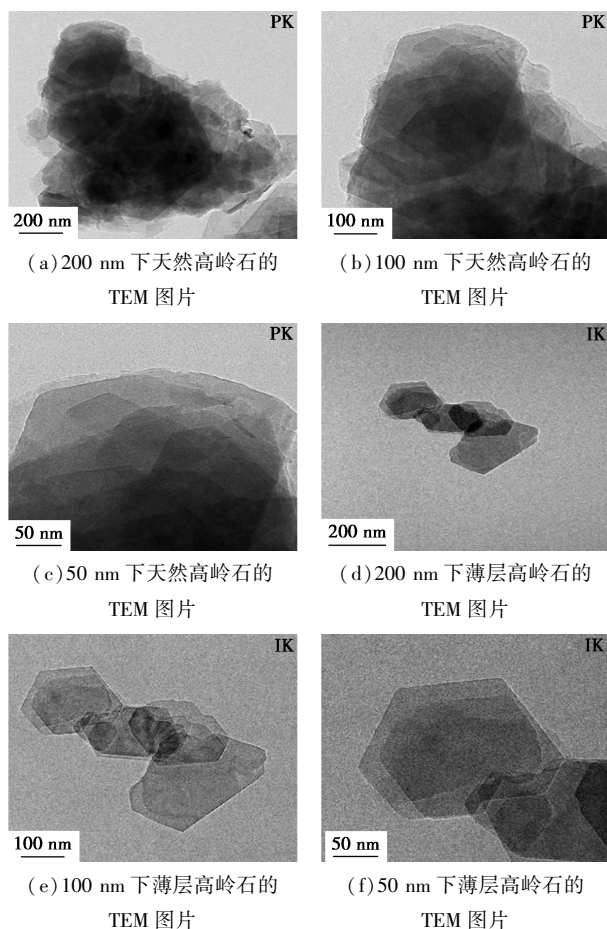


图 2 天然高岭石和薄层高岭石的 TEM 图

从图 2(a)~图 2(c)中可以看出,在天然状态下,高岭石因层间氢键作用而形成紧密的多层结构,尤其在边缘处可以清楚地看到其多层片状结构<sup>[19]</sup>。从图 2(d)~图 2(f)中可以看出,经过剥片处理,高岭石的层状结构明显变薄、层间堆叠减少,展现出多个不规则的六边形片状结构。剥片后,高岭石保持了六方晶形的完整性,边缘整齐无损伤,粒径尺寸减小,形成了典型的二维纳米片结构,显示出其潜在的应用价值。

天然高岭石和薄层高岭石的 FT-IR 谱图及 XRD 谱图如图 3 所示。

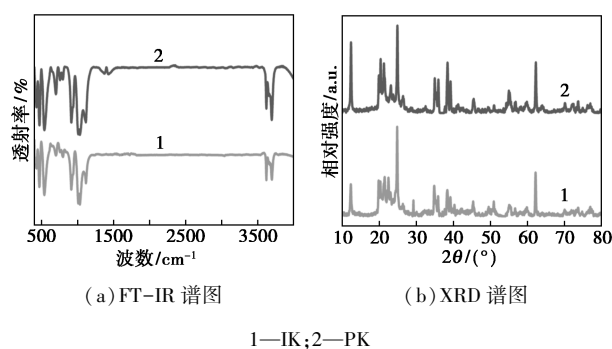


图 3 天然高岭石和薄层高岭石的 FT-IR 谱图及 XRD 谱图

从图 3(a)中可以看出,在低频区,天然高岭石 PK 展现了若干特征振动峰,其中  $1114$ 、 $1032$ 、 $1109$   $\text{cm}^{-1}$  对应于 Si—OH 振动, $912$ 、 $793$ 、 $753$ 、 $696$   $\text{cm}^{-1}$  属于 —OH 键振动, $537$   $\text{cm}^{-1}$  和  $469$   $\text{cm}^{-1}$  归属于 O—Si—O 键振动,而  $938$   $\text{cm}^{-1}$  是 Al—OH 键的振动特征。这些尖锐且分明的峰表明高岭石内部结构的完整性和有序度。在高频区, $3696$ 、 $3669$ 、 $3654$   $\text{cm}^{-1}$  对应于层间内表面羟基的伸缩振动, $3620$   $\text{cm}^{-1}$  则是层内羟基的振动峰<sup>[20]</sup>。相比 PK,经过剥片处理的 IK 在  $1109$   $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—OH 键振动峰更尖锐,这是因为剥片处理导致更多原本位于层间的 Si—OH 结构被暴露,增强了该特征峰的振动。

从图 3(b)中可以看出,PK 在  $12.4$  (001)、 $20.3$ 、 $21.2$ 、 $23.1$ 、 $24.8$  (002)、 $34.9$ 、 $36.0$ 、 $38.4$ 、 $45.4$ 、 $62.2^\circ$  展现出高岭石相的特征峰。黏土矿经尿素插层后,IK 在  $29.8^\circ$  出现 1 个新的衍射峰,层间距为  $0.3$  nm,暗示尿素进入高岭石层间,使得层间距发生膨胀剥离。(001) 特征峰向低角度偏移,且衍射峰的强度减弱,说明高岭石经剥片后在垂直方向的层间距增大、晶粒厚度减小,高岭石的晶体结构遭受破坏,原来的层状结构高岭石已经剥离为薄层高岭石。

天然高岭石热重谱图及脱羟基高岭石和天然高岭石的 CN 光催化去除 NO 性能如图 4 所示。

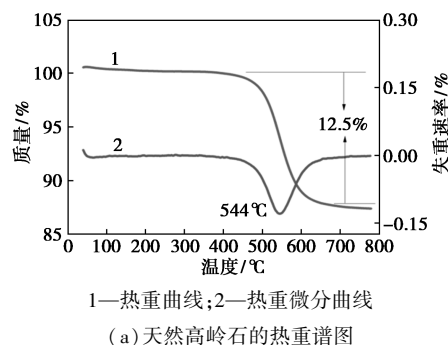
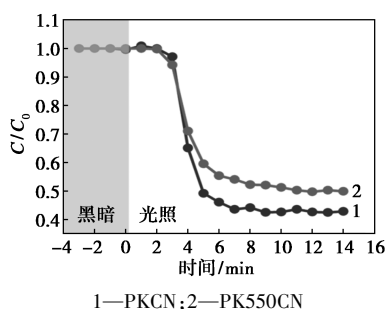


图 4(a) 天然高岭石的热重谱图



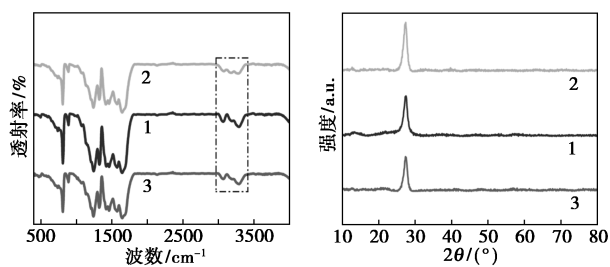
(b) 脱羟基高岭石和天然高岭石的 CN 光催化去除 NO 性能

图 4 天然高岭石热重谱图及脱羟基高岭石和天然高岭石的 CN 光催化去除 NO 性能

从图 4(a) 中可以看出, 在温度范围 500~800℃ 之间, 高岭石显示出约 12.5% 的明显质量下降, 主要是因为是在高温作用下, 高岭石中的结构性羟基被热量驱动并以水的形式释放。据此, 将天然高岭石在 550℃ 下进行煅烧以去除其羟基, 制备出 PK550 样品。随后, PK550 与 CN 按照 1:50 的质量比混合并经过煅烧得到 PK550CN 复合催化剂。从图 4(b) 中可以看出, 通过比较 PK550CN 与 PK550CN 在光催化转化 NO 的效率发现, 羟基的移除导致催化活性由 61% 降至 48%, 减少了 13%。

### 2.3 复合光催化剂的结构与形貌

光催化剂的 FT-IR 谱图及 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, IKCN 和 PKCN 的红外光谱图与 CN 相似, 表明其维持了  $g-C_3N_4$  的结构特征。但是, 2 800~3 400  $cm^{-1}$  区间的  $-NH_2$  伸缩振动峰的减弱是高岭石羟基与  $g-C_3N_4$  中氨基之间氢键作用的结果。



(a) FT-IR 谱图

(b) XRD 谱图

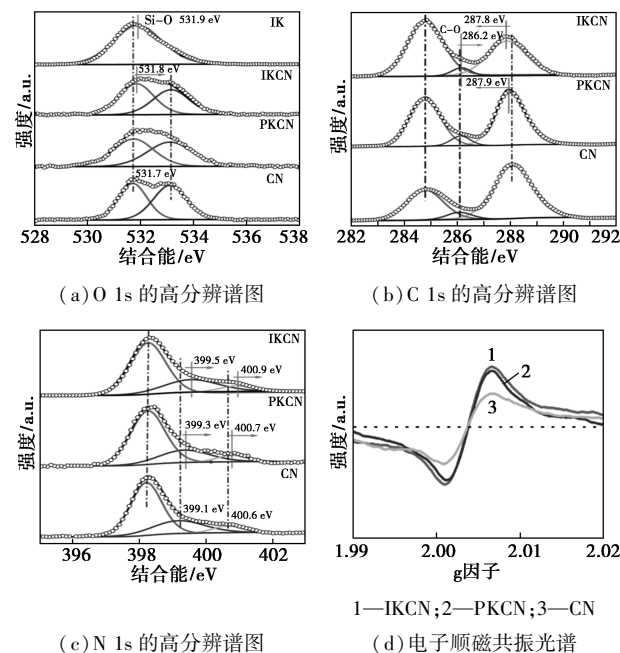
1—PKCN; 2—CN; 3—IKCN

图 5 光催化剂的 FT-IR 谱图及 XRD 谱图

从图 5(b) 中可以看出, 所有样品的晶体结构均与  $g-C_3N_4$  一致。具体来说, 13.2° 和 27.5° 的衍射峰分别对应  $g-C_3N_4$  的 (100) 和 (002) 晶面, 代表三嗪环的结构和三嗪环堆积方式<sup>[21]</sup>。在 IKCN 和 PKCN 样品中, (100) 晶面的衍射峰强度有所减弱, 表明高岭石的引入降低了  $g-C_3N_4$  层间结构的有序

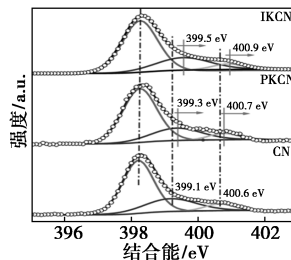
性, 即减少了其结晶度。此外, IKCN、PKCN 样品中 (002) 晶面的衍射峰强度相对于 CN 明显下降, 这是由于高岭石与 CN 深度作用破坏了  $g-C_3N_4$  中的三嗪环结构, 影响了其晶体完整性。

不同催化剂的 XPS 光谱、EPR 光谱及 IK 与 CN 的可能作用机制如图 6 所示。

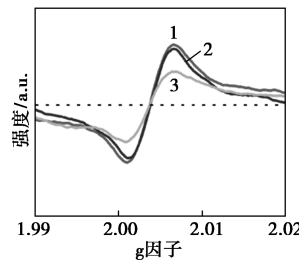


(a) O 1s 的高分辨谱图

(b) C 1s 的高分辨谱图

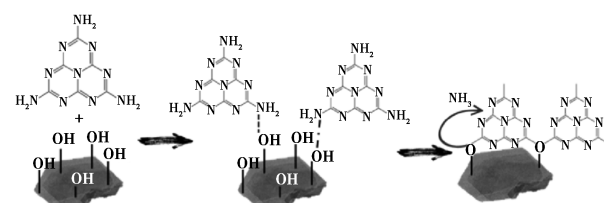


(c) N 1s 的高分辨谱图



1—IKCN; 2—PKCN; 3—CN

(d) 电子顺磁共振谱图



(e) IK 与 CN 的可能作用机制

图 6 不同催化剂的 XPS 光谱、EPR 光谱及 IK 与 CN 的可能作用机制

从图 6(a) 中可以看出, 在  $g-C_3N_4$  的 XPS 光谱中可以观察到 2 个显著的特征峰, 分别对应于  $H_2O/O_2$  (532.7 eV) 和 C—O (531.7 eV) 的吸收峰。在 IKCN 样品中, O 基团的引入导致 C—O 键相对于  $g-C_3N_4$  出现向更高结合能方向的偏移<sup>[22]</sup>, 这一变化是由于 Si—O 键引起的。

从图 6(b) 中可以看出, CN 的 C 1s XPS 谱经过解卷积处理可区分为 3 种不同的化学环境下的碳原子, 即 C—C 键 (284.8 eV)、C—NH<sub>x</sub> 键 (286.0 eV) 以及 N—C=N 键 (288.0 eV)。在 IK 样本中, 由于薄层高岭石表面有更多的羟基暴露, 使得  $g-C_3N_4$  中的氨基能与之充分反应。这在 IKCN 样品中引发了 C—NH<sub>x</sub> 向 C—O 键 (286.2 eV) 的转变。在

IKCN 样本中,  $N-C=N$  与  $C-C$  峰的面积比为 0.76, 低于 PKCN 的 1.03 和 CN 的 1.08。相比于 CN, IKCN 中  $N-C=N$  峰向低结合能区域的偏移, 表明在 IKCN 中由于碳空位的形成, 三嗪环碳原子周围的电子云密度增加了, 这是由孤对电子的增加引起的。从图 6(d) 中可以看出, 在 PKCN 和 IKCN 样品中,  $g-C_3N_4$  出现了碳空位的形成, 而且随着高岭石厚度的减小, 碳空位的浓度呈现增加的趋势。电子顺磁共振 (EPR) 光谱为碳空位的存在提供了直观的证据, 其中 IKCN 展示了最强的 EPR 信号 ( $g=2.003$ ), 归因于缺失碳原子后形成的孤对电子<sup>[23]</sup>。

从图 6(c) 中可以看出, CN 的 N 1s XPS 谱图显示了 3 个明显的峰, 分别对应于不同的氮环境:  $C-N=C$  键位于 398.15 eV,  $N-(C)_3$  键位于 399.1 eV, 以及  $-NH_x$  键位于 400.6 eV。在 PKCN 中, 引入氧导致表面电荷分布的变化, 由于氧具有较强的电子亲和性, 导致  $N-(C)_3$  和  $-NH_x$  周围的电子密度降低。尤其在 IKCN 中, 碳空位所形成的结构缺陷分别对周围  $N-(C)_3$  和  $-NH_x$  键的电子产生捕获作用。

基于上述分析, 提出了一种  $g-C_3N_4$  与高岭石相互作用的潜在机制, 如图 6(e) 所示。从图 6(e) 中可以看出, 高岭石片层表面富含的羟基 ( $Si-OH$ ) 与  $g-C_3N_4$  边缘的氨基 ( $-NH_2$ ) 通过机械研磨过程形成氢键 ( $-OH \sim -NH_2$ ), 促进了  $g-C_3N_4$  与片状高岭石的联接。在随后的热聚合过程中,  $-OH \sim -NH_2$  键断裂释放出氨气, 创建了  $Si-O-C$  的界面化学键。此外, 从  $g-C_3N_4$  中释放的氨气刻蚀碳原子发生反应  $4NH_3 + 3C \rightarrow 3CH_4 \uparrow + 2N_2 \uparrow$ , 导致碳空位的形成。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的微观形态, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 和图 7(b) 中可以看出, 纯  $g-C_3N_4$  表现出较大的块状且层状堆叠的形态, 特别是在放大的视图中, 能够清晰地看到其密集的层状堆叠结构<sup>[24]</sup>。从图 7(c) 和图 7(d) 中可以看出, PKCN 样品基本保留了  $g-C_3N_4$  特有的层状堆叠形态, 然而在  $g-C_3N_4$  表面发现了一些与  $g-C_3N_4$  结构独立的球状颗粒物。进一步结合 PK 的透射电子显微镜 (TEM) 分析, 确认这些球状颗粒物实为多层的高岭石结构。从图 7(e) 和图 7(f) 中可以看出, 在高倍率下可以明显地看到这些高岭石颗粒物表面因为层状结构堆叠而形成的多孔结构特征。在 IKCN 样本中,  $g-C_3N_4$  表面也观察到附着有

片状颗粒物, 结合 TEM 分析, 这些片状颗粒是经过剥离处理后形成的薄层高岭石 IK。当这些片状高岭石与  $g-C_3N_4$  经过混合研磨并进行高温煅烧处理后, 观察到六边形结构的边缘出现破损, 进一步印证了薄层高岭石 IK 与  $g-C_3N_4$  之间发生强烈的化学相互作用, 这种作用对材料的光催化性能有着重要的影响。

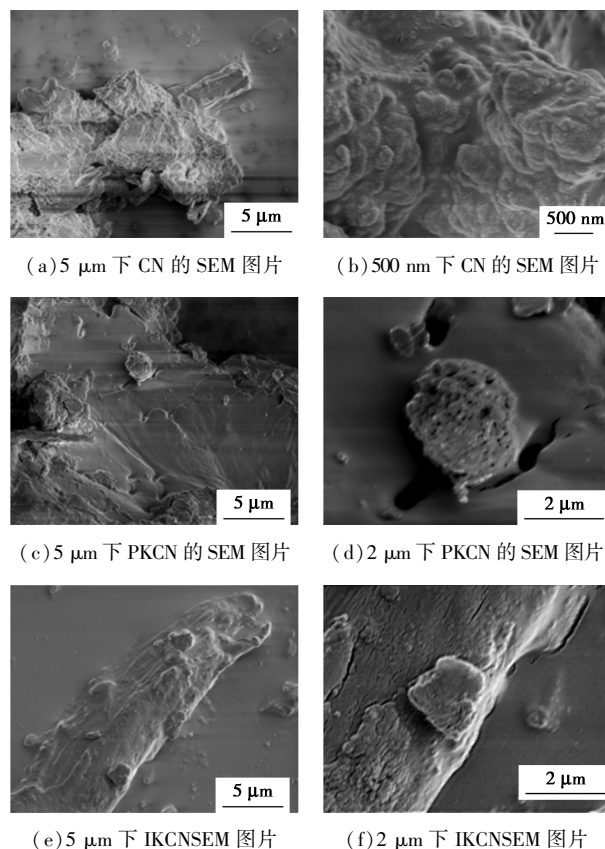
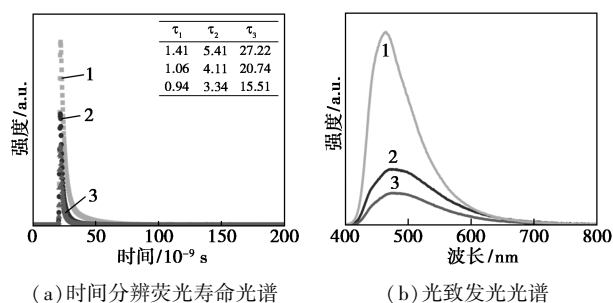


图 7 不同催化剂 SEM 图

## 2.4 催化剂的光学和电学性质分析

不同光催化剂的时间分辨荧光寿命光谱和光致发光光谱如图 8 所示。



1—CN; 2—PKCN; 3—IKCN

图 8 不同光催化剂的时间分辨荧光寿命光谱和光致发光光谱

界面化学键和碳空位的存在改善了 IKCN 的光

学和电学性质。从图 8(a) 中可以看出, 时间分辨荧光寿命 (TRPL) 光谱揭示了载流子动力学的细微变化。载流子迁移的加速导致了荧光寿命的显著减少, 从而反映出更高的载流子迁移效率<sup>[25]</sup>。从图 8(b) 中可以看出, 在 IKCN 样品中, 载流子运输效率的增强主要是由于界面化学键的形成和碳空位的引入所致。特别是在 470 nm 处的发射峰显示了 CN 中电子与空穴的高复合率, 而通过高岭石的加入, 这一复合过程被有效抑制, 进一步减少了电子与空穴的复合机率<sup>[26]</sup>。

### 2.5 光催化降解 NO 机理

为了深入理解 IKCN 系列材料在光催化降解 NO 中的活性物种作用, 开展了详尽的捕获实验, 结果如图 9 所示。

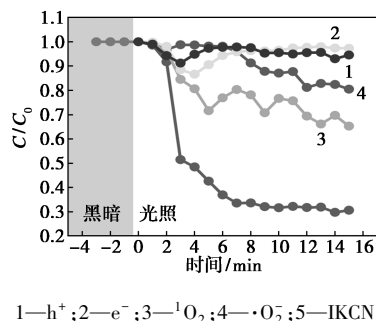


图 9 IKCN 光催化去除 NO 的捕获实验

通过用  $K_2Cr_2O_7$  和 KI 分别捕获电子 ( $e^-$ ) 和空穴 ( $h^+$ ), 发现这 2 种物种对 NO 降解起着关键作用, 其捕获显著降低了催化剂的 NO 降解效率<sup>[27]</sup>。进一步地利用对苯醌 (PBQ)、L-组氨酸和异丙醇 (IPA) 分别捕获超氧自由基 ( $\cdot O_2$ )、单线态氧 ( $^1O_2$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot OH$ ), 捕获  $\cdot O_2$  后 NO 的降解率从 70% 急剧下降到 20%, 而捕获  $^1O_2$  导致降解率减少到 35%。这些捕获实验的结果表明: 电子、空穴、超氧自由基和单线态氧是光催化降解 NO 过程中的关键活性物种。

程序升温脱附技术 (TPD) 能够在一定的温升速率下监测催化剂表面吸附物质的脱附行为, 通过 TPD 谱图上的峰数量可以判定催化剂的吸附位点种类, 峰值对应的温度显示了吸附强度, 而峰的面积则反映了吸附位点的相对数量<sup>[28]</sup>。 $O_2$ -TPD 用来评估催化剂对氧气的吸附性能, 结果如图 10 所示。 $g-C_3N_4$  在 0~200℃ 的温度范围内展现了 1 个脱附峰, 尽管其脱附峰温度 (141℃) 高于 IKCN, 峰值不够显著, 表明其对氧气有较强的吸附能力, 但活性吸附位点较少。相比之下, IKCN 在 125℃ 处的脱附峰

温度高于 PKCN 的 109℃, 显示出更强的氧气结合能力, 并且 IKCN 更大的脱附峰面积表明其具有更多的氧气吸附位点。IKCN 表面的碳空位的存在有助于限域电子, 增强了氧气分子的吸附能力, 这得益于氧原子较大的电负性, 使得氧气分子能够在碳空位处被有效吸附。

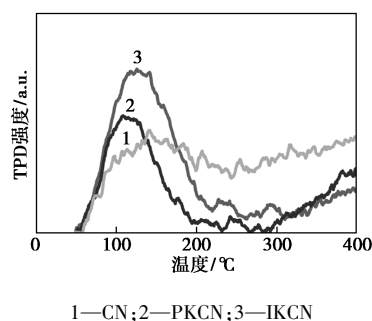


图 10 不同光催化剂的  $O_2$ -TPD

催化剂拥有强的氧气吸附能力, 光生电子还原氧气产生的单线态氧和超氧自由基对于 NO 的光催化降解过程至关重要。不同光催化剂的活性氧自由基 ESR 图如图 11 所示。从图 11(a) 中可以看出, 氙灯照射 5 min 后, 3 种材料均显示出超氧自由基的生成, 其中 IKCN 表现出最为强烈的特征峰信号, 标明其在生成超氧自由基方面具有最高的能力。从图 11(b) 中可以看出, ESR 技术进一步揭示了 IKCN 在产生单线态氧方面也显示出更优异的性能。

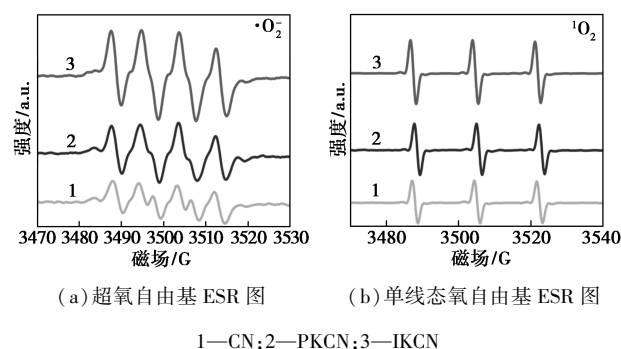


图 11 不同光催化剂的活性氧自由基 ESR 图

## 3 结论

通过对高岭石施加插层剥片的处理, 成功地制备出具有更薄层结构的高岭石, 再将其负载于  $g-C_3N_4$  表面, 结果表明剥片处理使得高岭石内部的羟基得以暴露, 高浓度羟基促使  $g-C_3N_4$  形成碳空位, 同时构建高岭石与  $g-C_3N_4$  间界面化学键。这些变化促进了光催化剂中光生电子和空穴的有效分离与迁移。光催化活性测试结果显示, 经过高岭石优化

的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  降解气相污染物 NO 效率显著提高,达到 74% 的降解率。该研究为  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  基光催化剂的设计和制备提供了新的思路。

### 参考文献

- [1] Laughner J L, Cohen R C. Direct observation of changing  $\text{NO}_x$  lifetime in North American cities [J]. *Science*, 2019, 366 (6466): 723–727.
- [2] Fajri H R, Jafari M J, Shamekhi A H, *et al.* A numerical investigation of the effects of combustion parameters on the performance of a compression ignition engine toward  $\text{NO}_x$  emission reduction [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 167: 140–153.
- [3] Alvarado P N, Cardona L F, Santamaria A, *et al.* Characterization of coal combustion in a hot and diluted environment using a surface-stabilized gas natural flame [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (4): 4479–4487.
- [4] Rahman S A, Hamzah M S, Wood A K, *et al.* Sources apportionment of fine and coarse aerosol in Klang Valley, Kuala Lumpur using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2011, 2(2): 197–206.
- [5] Liu X, Elgowainy A, Vijayagopal R, *et al.* Well-to-wheels analysis of zero emission plug in battery electric vehicle technology for medium-and heavy-duty trucks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 55(1): 538–546.
- [6] Ren H, Koshy P, Chen W F, *et al.* Photocatalytic materials and technologies for air purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 340–366.
- [7] He F, Jeon W, Choi W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2528.
- [8] Martínez-Montelongo J H, Medina-Ramírez I E, Romo-Lozano Y, *et al.* Development of a sustainable photocatalytic process for air purification [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127236.
- [9] Dong G, Zhao L, Wu X, *et al.* Photocatalysis removing of NO based on modified carbon nitride: The effect of celestite mineral particles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 459.
- [10] Cao M, Shao S, Wei W, *et al.* Engineering multiple defect sites on ultrathin graphitic carbon nitride for efficiently photocatalytic conversion of lignin into monomeric aromatics via selective C—C bond scission [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 643: 158653.
- [11] Ma X, Cheng H. Self-introduction of carbon nitride quantum dots into carbon nitride planar structure for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123101.
- [12] Fang Y, Fu X, Wang X. Diverse polymeric carbon nitride-based semiconductors for photocatalysis and variations [J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2: 975.
- [13] Bhojar T, Kim D J, Abraham B M, *et al.* Tailoring photoactivity of polymeric carbon nitride via donor- $\pi$ -acceptor network [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121347.
- [14] Zander J, Timm J, Weiss M, *et al.* Light-induced ammonia generation over defective carbon nitride modified with pyrite [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12: 2202403.
- [15] Wu Q, Liao J, Yang H. Recent advances in kaolinite nanoclay as drug carrier for bioapplications: A review [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(25): 2300672.
- [16] Li C, Huang Y, Dong X, *et al.* Highly efficient activation of peroxy-monosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 10–23.
- [17] Shawky A, El-Sheikh S M, Rashed M N, *et al.* Exfoliated kaolinite nanolayers as an alternative photocatalyst with superb activity [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 103174.
- [18] Xiao C, Dong G, Yao T, *et al.* The visible light photocatalytic performance of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  is regulated by the Brønsted acid site on the mullite surface [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 654: 159453.
- [19] Duer M J, Rocha J, Klinowski J. Solid-state NMR studies of the molecular motion in the kaolinite: DMSO intercalate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(17): 6867–6874.
- [20] Farmer V C. Infrared absorption of hydroxyl groups in kaolinite [J]. *Science*, 1964, 145(3637): 1189–1190.
- [21] Zhang Q, Liu L, Yuan T, *et al.* Design of highly selective and stable  $\text{CsPbI}_3$  perovskite catalyst for photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to C1 products [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 659: 936–944.
- [22] Vijeta A, Casadevall C, Roy S, *et al.* Visible-light promoted C—O bond formation with an integrated carbon nitride-nickel heterogeneous photocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(15): 8494–8499.
- [23] Cao K, Skowron S T, Stoppio C T, *et al.* Direct imaging of atomic permeation through a vacancy defect in the carbon lattice [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(51): 22922–22927.
- [24] Wassner M, Eckardt M, Gebauer C, *et al.* Synthesis and electrocatalytic performance of spherical core-shell tantalum (oxy) nitride@nitrided carbon composites in the oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227: 367–381.
- [25] Ye S, Wang R, Wu M Z, *et al.* A review on  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  for photocatalytic water splitting and  $\text{CO}_2$  reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 15–27.
- [26] Jing J, Qi K, Dong G, *et al.* The photocatalytic  $\cdot\text{OH}$  production activity of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  improved by the introduction of NO [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33: 4715.
- [27] Dong G, Zhao L, Wu X, *et al.* Photocatalysis removing of NO based on modified carbon nitride: The effect of celestite mineral particles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 459.
- [28] Li L, Barnett K J, McClelland D J, *et al.* Gas-phase dehydration of tetrahydrofurfuryl alcohol to dihydropyran over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 62–70. ■