

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.03.004



开放科学标识码
(OSID)

黏土多孔材料负载纳米质子化氮化碳($g-C_3N_4$) 及其增强光催化性能研究

石绍明, 王亚文, 毛辉麾, 张 青

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:在蒙脱石的层间域插入季铵盐和正硅酸乙酯。通过水热控制和 pH 调节使正硅酸乙酯围绕季铵盐胶束水解形成二氧化硅。通过煅烧去除季铵盐胶束, 形成蒙脱石多孔材料。将通过质子化和超声处理的纳米级石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)负载到多孔蒙脱石多孔材料孔道结构中。通过扫描电镜(SEM)表征了其表面形貌、颗粒大小和微观结构; 利用物理氮气吸附-脱附表征其孔道结构; 用傅里叶变换红外(FT-IR)表征了表面的官能团; 通过 X-射线衍射仪(XRD)分析其有序晶体结构和层状结构。通过对水相中罗丹明 B 的降解研究其光催化性能。实验结果表明, 负载纳米级 $g-C_3N_4$ 的蒙脱石多孔材料具有优异的光催化降解有机物的能力。

关键词:蒙脱石; 多孔材料; 氮化碳; 光催化

中图分类号: TQ 645.6

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2021)03-0024-08

Synthesis of Clay-Based Porous Materials Loaded Protonated Nano $g-C_3N_4$ and Application in Enhance of Photocatalysis

SHI Shaoming, WANG Yawen, MAO Huihui, ZHANG Qing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Quaternary ammonium salt and tetraethoxysilane (TEOS) were intercalated into interlayered regions of montmorillonite (MMT) by cationic exchange and solvation. The hydrothermal treatment and pH adjust achieved hydrolysis of TEOS around molecular sieve of quaternary ammonium salt. The porous MMT was finally obtained by the removal of quaternary ammonium salt. The bulk $g-C_3N_4$ was treated through protonation and ultrasonic dispersion to form the exfoliated $g-C_3N_4$ sheets in nanosize. This exfoliated $g-C_3N_4$ sheets were loaded onto the obtained porous MMT. The micro-structure of materials were characterized by scanning electron microscopy(SEM). The porous structure was also char-

收稿日期: 2020-12-12。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21401014); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20140255)。

作者简介: 石绍明(1996—), 男, 山东潍坊人, 硕士生。通信联系人: 毛辉麾(1981—), E-mail: maohuihui_beijing@126.com

引用本文: 石绍明, 王亚文, 毛辉麾, 等. 黏土多孔材料负载纳米质子化氮化碳($g-C_3N_4$)及其增强光催化性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(3): 24-31.

acterized through the N_2 adsorption-desorption isotherms. The functional groups on the surface were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR). The ordered crystalline and layered structure were characterized by X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic performance of the obtained composites was also investigated. The results show that the composite materials have excellent photocatalytic degradation properties towards organic matter.

Key words: montmorillonite; porous materials; carbon nitride; photocatalysis

能源和环境问题是人类实现可持续发展所面临的重大问题。有效利用太阳能被认为是目前解决环境和能源问题的主要方法之一。在众多的太阳能技术中,光催化技术能将太阳能转化为化学能,不仅能使有机污染物降解为小分子无机物^[1-2],而且能将低密度的太阳能转化为清洁易存储的化学能,在环境净化和新能源开发方面具有巨大潜力^[3]。选择和设计高性能的光催化剂是光催化技术中最为核心的部分,高性能光催化剂不仅需要具有高催化活性,还需要具有较宽的太阳光响应范围^[3]。随着光催化剂研究领域逐渐从紫外光区域向可见光区域和近红外区域转移,改性型 TiO_2 光催化剂、铋系光催化剂、锌系光催化剂以及碳基光催化剂都是目前研究的重点领域^[4]。碳基材料在电子传输和空间限域方面有其独特的优势^[5],而且碳材料还具备不含过渡金属元素、没有二次污染、结构稳定、成本低廉等特点,其发展和应用给予了其在光催化领域新的活力^[6]。

作为一种典型的碳材料,石墨碳氮化物($g-C_3N_4$)具有类似石墨的片状结构,制备成本低廉、化学稳定性高并能够在可见光照射下发生电子跃迁催化有机反应,因此受到研究人员的广泛关注^[7]。但普通 $g-C_3N_4$ 比表面积较小、吸附容量低,故光催化性能不高,需要对其进行各种复合、改性、负载等提高其催化活性^[8-11]。

蒙脱石(MMT)作为一种天然黏土矿物材料,由含水硅铝酸盐构成的 2:1 型层状黏土物质^[12],具有良好的溶胀性^[13-14]和阳离子可交换性^[15],同时兼具优异的吸附性^[16],在催化、吸附、药物缓释和环境控制等多个领域有广泛使用价值。本课题综合运用蒙脱石异构化改性技术,通过溶液插层法将硅源插层到蒙脱土的层间,通过水解煅烧得到 MMT 多孔材料;将纳米级分布的质子化氮化碳负载到 MMT 多孔材料孔道结构内,合成多孔蒙脱石负载石墨相氮化碳复合材料。通过光催化降解罗丹明 B 考察合成材料对光催化性能的增强作用,通过研究氮化碳负载量、比表面积和光催化性能之间的变化讨论多孔蒙脱石负载氮化碳材料和其性能之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 实验仪器

聚四氟乙烯内胆不锈钢水热反应釜(100 mL),郑州豫华仪器制造有限公司;DHG-9035A 型鼓风干燥箱,上海鳌珍仪器制造有限公司;85-1B 型光化学反应仪,扬州大学城科教仪器有限公司;其他仪器为实验室常规操作仪器。

1.2 实验药品

正硅酸乙酯(AR)、无水乙醇(AR)购于上海凌峰化学试剂有限公司;硝酸(AR)、罗丹明 B(AR)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(AR)、三聚氰胺(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品制备

用电子天平称取 1 g 蒙脱石原土放入 100 mL 的烧瓶中,用量筒量取 30 mL 蒸馏水加入烧瓶中,在水浴 40 ℃ 的环境下磁力搅拌 1 h 左右,形成微黄色的悬浊液。向悬浮液中加入 3 g 十二烷基二甲基苄基氯化铵和 10 mL 的正硅酸乙酯(TEOS),充分搅拌 2 h 以后逐滴加入 3 mL 的氨水,此时混合悬浮液逐渐由微黄色转变为均一的乳白色,继续高速搅拌 2 h 后加入到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在 180 ℃ 条件下水热处理 24 h。将反应釜取出并冷却至室温,用布氏漏斗抽滤得沉淀物质,并用蒸馏水反复洗涤 3 次后将产品置于表面皿中进行干燥处理,最后在马弗炉中 600 ℃ 的条件下煅烧 3 h,获得蒙脱石多孔材料(p-MMT)。

取 5 g 三聚氰胺于陶瓷坩埚中,加盖,将坩埚放入马弗炉在 550 ℃ 下煅烧 4 h,煅烧结束自然降温到室温后样品成黄色块状,后在研钵研磨成粉末状,即得纯的 $g-C_3N_4$ 粉末。

分别称取 50,100,150 mg 氮化碳($g-C_3N_4$),置于 100 mL 烧瓶中,加入 50 mL 浓硝酸并在水浴 80 ℃ 的条件下剧烈搅拌 2 h,使 $g-C_3N_4$ 充分质子化,并超声分散 2 h。后称取 200 mg 蒙脱石多孔材料加入体系中,在 80 ℃ 下继续搅拌 5 h,使质子化的 $g-C_3N_4$ 负载到蒙脱石多孔材料孔道体系中,用离心机分离获得褐色固体产品,用蒸馏水洗涤 3 次后放在 60 ℃ 烘箱中干燥,将干燥后的产品在氮气条件下于 350 ℃ 温度下煅烧 4 h,获得最终灰色产物,如图 1 所示。将获得的样品按照 $g-C_3N_4$ 的加入质量分别命名为 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50(50 mg),p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100(100 mg)和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150(150 mg)。

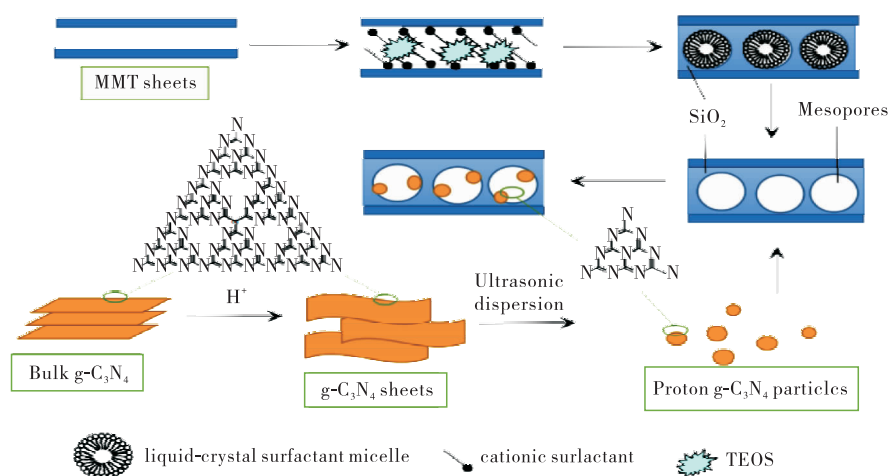


图 1 蒙脱石多孔材料负载纳米氮化碳示意图

Fig.1 Schematic of nano $g-C_3N_4$ loaded on porous MMT porous material

1.3.2 样品表征

获得的样品分别用扫描电镜(SEM)、氮气吸附-脱附仪(BET)、X-射线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis)、热重分析仪(TG-DTG)进行表征。

1.3.3 光催化实验

向 100 mL 的 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液(过量)中加入所合成的样品 20 mg,暗反应 30 min 消除吸附作用对光催化数据的影响。接着在氙灯照射下进行光催化降解反应,每隔一段时间取样测吸光度,通过罗丹明 B 溶液浓度的标准曲线处理数据并制图、制表分析。

2 结果与讨论

2.1 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 材料的结构分析

$g-C_3N_4$ 在 13.2° 和 27.8° 有极为明显的石墨相氮化碳(100)和(002)晶面衍射峰^[17],以蒙脱石为基底的 p-MMT 在 8.7° , 19.7° , 36° 有非常强烈的蒙脱石晶胞结构特征峰^[18],如图2所示。值得注意的是 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 3 个样品同时具备了 8.7° , 19.7° , 27.8° 和 36° 等4个特征峰,这说明 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 同时具备了蒙脱石和 $g-C_3N_4$ 的结构特性。另一方面, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150都无法观察到 13.2° 的芳香碳氮七嗪杂化面内衍射峰,说明石墨相氮化碳被有效剥离,部分结构也有被破坏的可能。随着合成过程中质子化 $g-C_3N_4$ 用量的增加, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 谱图上(002)衍射峰也略有增强。说明质子化剥离态 $g-C_3N_4$ 成功负载到了 p-MMT 材料上。而(002)晶面衍射峰比较弱也说明质子化 $g-C_3N_4$ 横向尺寸较小^[19]。p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100 的小角 XRD 谱图如图3所示,图中蒙脱石的(001)晶面峰出现在大约 $2\theta = 2.8^\circ$,对应的层间距为3.2 nm,大于蒙脱石原料的1.9 nm,说明形成了蒙脱石插层结构。

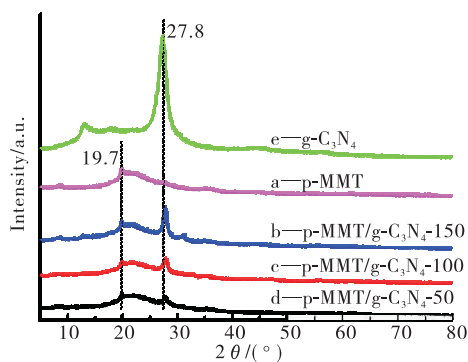


图2 p-MMT, 纯 $g-C_3N_4$ 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 的广角 XRD 谱

Fig.2 Wide-angle XRD spectrum of p-MMT, pure $g-C_3N_4$ and p-MMT/ $g-C_3N_4$

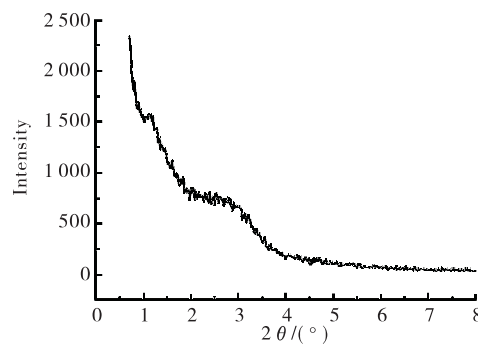


图3 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100 的小角 XRD 谱

Fig.3 Small-angle XRD spectrum of p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100

p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 吸附和脱附曲线形貌基本保持一致(图4(a)),均为I型和IV型混合等温曲线,在较低的相对压力下吸附量线性上升,达到一定压力后吸附量出现快速升高,反映的是微孔孔道和狭缝状孔道共存的复合孔道结构^[20]。未负载氮化碳的多孔蒙脱石在低压区域($p/p_0 = 0.1 \sim 0.4$)有明显的吸附量线性增长,说明多孔蒙脱石在2~4 nm 的范围存在典型的规整介孔结构,中高压区域($p/p_0 = 0.5 \sim 1.0$)的吸附-脱附滞后回环说明了层状孔道的存在。在负载了石墨相氮化碳以后,材料的吸附量、特别是在低压区域的吸附量明显下降了。从孔径分布图(图4(b))中可以看出,随着 $g-C_3N_4$ 负载量的增加, p-MMT/ $g-C_3N_4$ 复合材料的比表面积、孔体积明显减小。从孔径分布图中还可以看出 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 复合材料的集中孔径分布较 p-MMT 明显减小,说明 p-MMT 负载氮化碳后一定程度上影响了自身的孔道结构,且复合材料孔径分布在2.5 nm 左右。

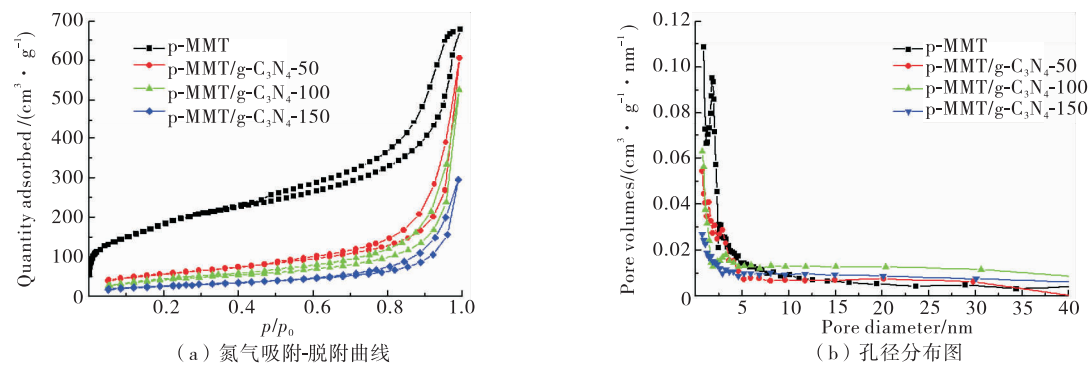


图 4 p-MMT 和 p-MMT/g-C₃N₄ 材料的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption curves and pore size distributions of p-MMT and p-MMT/g-C₃N₄ materials

p-MMT 和负载不同氮化碳的复合材料的比表面积和孔体积测试数据见表 1。纯 MMT 为片层结构,比表面积相对较小,仅有 20.1 m²/g。从图 1 可以看出,首先通过改性获得多孔蒙脱石材料,从而进一步将 g-C₃N₄ 负载到蒙脱石多孔材料孔道体系中。结合表 1 数据可得,负载氮化碳后样品的比表面积和孔体积随着氮化碳负载量的上升而降低,说明负载氮化碳对材料的内部微环境性质有一定的影响。

表 1 样品的比表面积和孔体积

Table 1 Surface area and pore volume of the samples

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)
MMT	20.1	0.12
p-MMT	720.3	0.81
p-MMT/g-C ₃ N ₄ -50	330.8	0.62
p-MMT/g-C ₃ N ₄ -100	296.2	0.37
p-MMT/g-C ₃ N ₄ -150	148.2	0.14

为了得到 p-MMT 和 p-MMT/g-C₃N₄ 的形貌特征,进一步使用扫描电镜(SEM)对样品进行观测,如图 5 所示。从图 5 (a)可以观察到 p-MMT 多孔材料和蒙脱石原料类似,表现出明显的片层堆积的层状结构特性。图 5(b)中 p-MMT/g-C₃N₄-50 和未负载石墨相氮化碳的 p-MMT 相比,表面结构并没有太大变化。p-MMT/g-C₃N₄-100 (图 5(c))和 p-MMT/g-C₃N₄-150(图 5(d))虽然还是保持了层状结构,但是表面出现了少量不规则的颗粒,这是由于少量质子化氮化碳被负载到 p-MMT 的表面而非孔道内造成的。

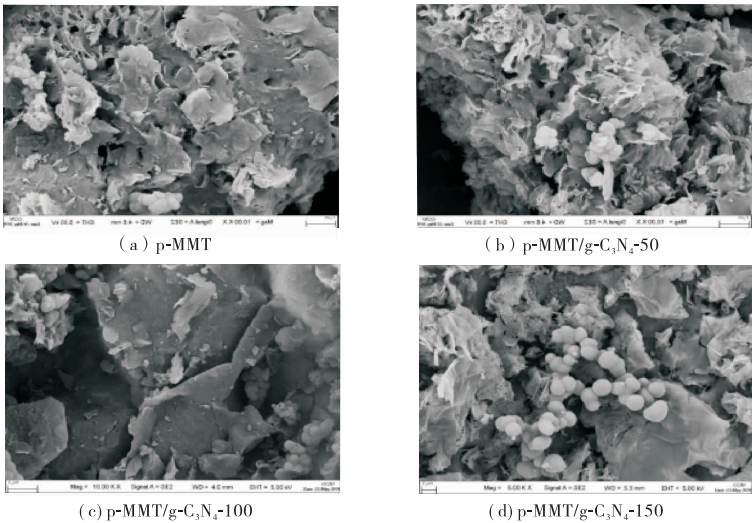
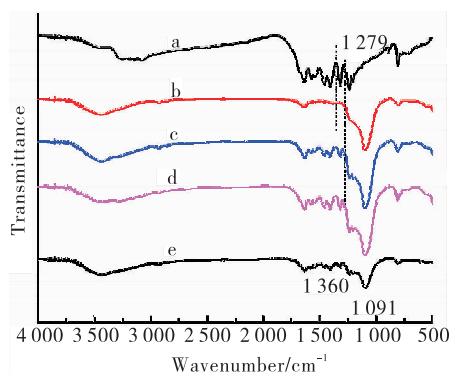


图 5 样品扫描电镜照片

Fig.5 SEM images for samples

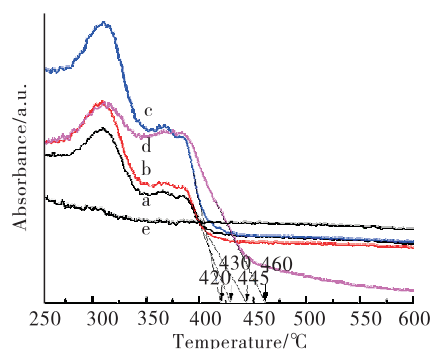
采用红外光谱进一步表征样品的化学键构成。从图6中可以看出纯 $g-C_3N_4$ 在 1360 cm^{-1} 处出现明显的 C—N 键的伸缩振动峰。制备的 p-MMT 在这一区域没有明显的特征峰,在 3500 cm^{-1} 处出现氧化硅表面—OH 和水分子缔合振动峰^[21],是由于—OH 的伸缩振动, 1091 cm^{-1} 也存在典型的 Si—O—Si 振动峰^[22]。在 p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 3 个多孔蒙脱石负载氮化碳样品中,同时出现了 $3500, 1360, 1091\text{ cm}^{-1}$ 多孔蒙脱石和氮化碳的典型特征峰,随着负载量的增加, 1360 cm^{-1} 处的特征峰的相对强度有所增强。图7为 p-MMT, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100, p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150 和纯 $g-C_3N_4$ 的紫外-可见漫反射光谱图。由图中可以很明显的看出, p-MMT 几乎对光没有吸收, $g-C_3N_4$ 在小于 460 nm 有非常明显的吸收带。然后当 p-MMT 负载氮化碳后,吸收波长的范围略有些蓝移,这是由于氮化碳的尺寸变小以后的量子限域效应造成的^[23-24]。



a— $g-C_3N_4$; b—p-MMT; c—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50; d—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100; e—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150。

图6 p-MMT, $g-C_3N_4$ 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 的红外图谱

Fig.6 FT-IR spectra for p-MMT, $g-C_3N_4$ and p-MMT/ $g-C_3N_4$

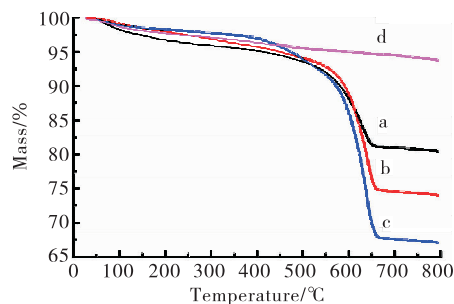


a—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50; b—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100; c—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150; d— $g-C_3N_4$; e—p-MMT。

图7 p-MMT, $g-C_3N_4$ 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 的紫外-可见光漫反射光谱

Fig.7 UV-Visible diffuse reflectance spectra of p-MMT, $g-C_3N_4$ and p-MMT/ $g-C_3N_4$ composites

为了测定样品的实际负载量和热稳定性,将样品放在 $\alpha-Al_2O_3$ 坩埚中以 20 mL/min 的空气流率加热,温度从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $850\text{ }^\circ\text{C}$,程序升温的速度为 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。如图8所示, p-MMT 多孔材料热稳定性较好,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下几乎未发生失重,当 p-MMT 负载氮化碳后,在 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生了不同程度的失重现象,这是由于负载的氮化碳发生了断键和分解造成的。当负载的氮化碳量越多时,失重率也会随之增高,负载 150 mg 氮化碳的复合材料失重率最高,总的损失质量为 32% 左右。相比于负载 50 mg 氮化碳的复合材料,失重率增加了 15% 。失重的比例和实际氮化碳的负载量相符。



a—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -50; b—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -100; c—p-MMT/ $g-C_3N_4$ -150; d—p-MMT。

图8 p-MMT 和 p-MMT/ $g-C_3N_4$ 的热重图

Fig.8 Thermogravimetric spectra of p-MMT and p-MMT/ $g-C_3N_4$

2.2 p-MMT/g-C₃N₄材料的光催化性能

p-MMT, p-MMT/g-C₃N₄-50, p-MMT/g-C₃N₄-100, p-MMT/g-C₃N₄-150 和纯 g-C₃N₄ 在可见光下对罗丹明 B 溶液的降解速率曲线, 如图 9 所示。从图 9 可以看出, p-MMT 对可见光没有什么感应, 几乎不存在光催化效果, 纯 g-C₃N₄ 存在一定的光催化效果, 在 180 min 内对罗丹明 B 的降解率可以达到 70% 左右; 而当 p-MMT 负载一定量的氮化碳以后, 其光催化效果显著提升, 且随着氮化碳的负载量先增加后减小。光催化效果最好的是 p-MMT/g-C₃N₄-100 复合材料, 180 min 内降解率达到 92%。当氮化碳负载量超过 100 mg 时, 光催化效果开始下降, p-MMT/g-C₃N₄-150 最终的降解率为 85% 左右。这是因为氮化碳负载在 p-MMT 上, 增加了氮化碳与罗丹明 B 的接触面积, 然而随着氮化碳负载量的增加, 氮化碳会团聚成大颗粒, 使得其与罗丹明 B 的接触面积变小, 从而光催化效果降低。

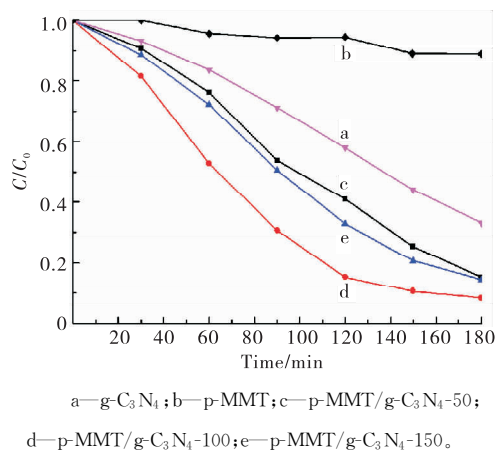


图 9 p-MMT, 纯 g-C₃N₄ 和 p-MMT/g-C₃N₄ 的光催化降解图

Fig.9 Photocatalytic degradation of p-MMT, pure g-C₃N₄ and p-MMT/g-C₃N₄ composites

3 结 论

制备了 p-MMT/g-C₃N₄ 复合材料, 并通过扫描电镜、氮气吸附-脱附曲线、X-射线衍射光谱、傅里叶红外光谱、固体紫外分析、热重分析等手段对材料的物相结构进行全面表征。结果表明, 合成的 p-MMT/g-C₃N₄ 复合材料保持了蒙脱石层状结构特性, 具有一定的微孔-介孔复合孔道结构。g-C₃N₄ 在质子化和超声处理过程中被成功剥离并剪切为纳米级颗粒并成功负载到了 p-MMT 孔道结构内。负载 g-C₃N₄ 以后的 p-MMT/g-C₃N₄ 复合材料比表面积和孔体积都随着负载量的上升略有下降。通过光催化降解罗丹明 B 实验表明 p-MMT/g-C₃N₄ 复合材料具有非常优异的光催化降解有机物的性能, 180 min 内降解率达 92%。

参考文献:

- [1] BELLARDITA M, GARCÍA-LÓPEZ E Ì, MARCI G, et al. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C₃N₄ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 222-233.
- [2] WANG F L, WANG Y F, FENG Y P, et al. Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots Co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 510-520.
- [3] 梁倩, 金杰, 李忠玉. Ag₂S/Ag₃VO₄ 催化剂的制备、表征及其在光催化性能研究 [J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(5): 1-7.
- [4] 陈潮炎, 张侠. 可见光光催化降解在有机污染防治中的应用 [J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(9): 39-43.
- [5] 周满, 侯楚珺, 陈敬文, 等. 碳层修饰 3DOM-TiO₂ 材料的可控合成及光催化性能研究 [J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(5): 24-30.
- [6] CAO S W, YU J G. Carbon-based H₂-production photocatalytic materials [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2016, 27: 72-99.

- [7]陶雪芬,章颖,郑杰锋,等.类石墨相氮化碳的复合研究进展[J].化工科技,2019,27(1):71-76.
- [8]LI X Y, WANG Y, KANG L H, et al. A novel, non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 288-294.
- [9]CHEN X Y, KUO D H, LU D F. Nanonization of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with the assistance of activated carbon for improved visible light photocatalysis[J]. RSC Adv, 2016, 6(71): 66814-66821.
- [10]LEE R L, TRAN P D, PRAMANA S S, et al. Assembling graphitic-carbon-nitride with cobalt-oxide-phosphate to construct an efficient hybrid photocatalyst for water splitting application[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(7): 1694-1698.
- [11]DONG G H, ZHANG L Z. Synthesis and enhanced Cr(VI) photoreduction property of formate anion containing graphitic carbon nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(8): 4062-4068.
- [12]关文斌,赵彬侠,邱爽,等. Cr(VI)在改性蒙脱土上吸附行为的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2016, 46(3): 375-380.
- [13]晓铭. 膨润土产品的深加工及改性技术[J]. 精细化工原料及中间体, 2010(4): 26-29.
- [14]张玉柱,刘鹏君,曹朝真,等. 膨润土综合利用[J]. 河北理工学院学报, 2006, 28(3): 13-17.
- [15]向莹,刘全校,张勇,等. 蒙脱土的改性方法及应用现状[J]. 北京印刷学院学报, 2007, 15(4): 30-33.
- [16]叶玲. 蒙脱土的改性及其应用研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2005.
- [17]MIAO X L, JI Z Y, WU J J, et al. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$ nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light driven photocatalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 502: 24-32.
- [18]MISHRA A, MEHTA A, KAINTH S, et al. Effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ loading on $\text{TiO}_2/\text{Bentonite}$ nanocomposites for efficient heterogeneous photocatalytic degradation of industrial dye under visible light[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 406-415.
- [19]TIAN J Q, LIU Q, GE C J, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: a low-cost, green, and highly efficient electrocatalyst toward the reduction of hydrogen peroxide and its glucose biosensing application[J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 8921-8924.
- [20]MAO H H, ZHU K N, LIU X T, et al. Facile synthetic route to $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{silica}$ nanocomposites pillared clay through cationic surfactant-aliphatic acid mixed system and application for magnetically controlled drug release[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225: 216-223.
- [21]MAO H H, ZHU K N, LU X H, et al. Restructuring of silica-pillared clay (SPC) through posthydrothermal treatment and application as phosphotungstic acid supports for cyclohexene oxidation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 446: 141-149.
- [22]QIN L Z, MAO H H, LEI C, et al. The SO_3H -functionalized carbonaceous@montmorillonite efficient heterogeneous catalyst for synthesis of trimethylolpropane from long-chain fatty acid[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 289: 109623.
- [23]HUANG C F, WEN J, SHEN Y F, et al. Dissolution and homogeneous photocatalysis of polymeric carbon nitride[J]. Chemical Science, 2018, 9(41): 7912-7915.
- [24]JI J J, WEN J, SHEN Y F, et al. Simultaneous noncovalent modification and exfoliation of 2D carbon nitride for enhanced electrochemiluminescent biosensing[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(34): 11698-11701.

(责任编辑:谭晓荷)