

改性煤矸石/TiO₂ 光催化剂的制备及其 光催化性能研究

张晓婉 李巧玲*

(中北大学理学院,太原 030051)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,以盐酸蚀刻煤矸石(mCG)为吸附剂,制备了煤矸石复合 TiO₂ 光催化剂(mCG/TiO₂)。采用扫描电镜、透射电镜、红外光谱、X 射线衍射和紫外-可见漫反射对复合材料进行表征。以罗丹明 B 为模拟污染物,考察了制备条件对其光催化活性的影响,结果表明:当 mCG 质量含量为 15%,在 500℃ 下煅烧 2h 得到的 mCG/TiO₂ 复合材料对罗丹明 B 光催化降解率最高,在紫外光照射下,75min 内对初始浓度为 10mg/L 的罗丹明 B 降解率达到 97.3%;可见光下 180min 内降解率达到 90.24%。活性物质捕获实验证明·OH 为光催化体系的主要活性物质。

关键词 TiO₂,改性煤矸石,溶胶-凝胶法,光催化,可见光

Preparation and photocatalytic property of mCG/TiO₂ photocatalyst

Zhang Xiaowan Li Qiaoling

(School of Science,North University of China,Taiyuan 030051)

Abstract Modified Coal gangue/TiO₂ photocatalyst (mCG/TiO₂) was prepared by sol-gel method etched by hydrochloric acid (modified coal gangue,mCG).The composite photocatalyst was characterized by SEM,TEM,FT-IR,XRD and UV diffuse reflectance. The effect of preparation conditions on the activity was researched by photo-degradation of rhodamine B (RhB) under ultraviolet light and visible light. The results shown that the mCG/TiO₂ prepared with 15wt% of mCG and calcined 2h at 500℃ performed the highest photocatalytic degradation rate for RhB. The degradation rate was 97.3% in 75min under ultraviolet light irradiation,while the degradation rate was 90.24% in 180min irradiated with visible light.The active material capture experiment proved ·OH was the main active substance in the photocatalytic system.

Key words titanium dioxide,modified coal gangue,sol-gel method,photocatalysis,visible light

近年来以 TiO₂ 为代表的半导体光催化降解污染物技术在环境治理中已经得到迅速推广^[1-5]。TiO₂ 在光源驱动下,在表面生成大量羟基自由基(·OH),其氧化电位高达 2.85V,能快速将大部分有机物彻底降解为 CO₂ 和 H₂O 等无机物小分子,且反应条件温和,不会对设备产生腐蚀破坏和二次污染^[6]。由于纳米 TiO₂ 颗粒小,在处理废水的过程中,难以从已经净化了的水中分离出来,回收率低^[7-8]。因此,在吸附剂上复合 TiO₂ 纳米材料,不仅克服了 TiO₂ 纳米颗粒重复使用率低的缺点,而且可以利用多孔性载体吸附材料的吸附性提高复合光催化剂的光催化活性^[9-12]。

我国是全球最大的煤炭开采国,随煤开采被带到地面的煤矸石已成为最大的固体废物源之一。据估计,全国煤矸石累计堆存已达 30 亿 t,年排放量达 6 亿 t 以上,大量堆积的煤矸石不仅占用大量土地,而且风化和自燃对大气环境和地下水资源造成了严重的污染^[13]。煤矸石主要成分为 SiO₂、Al₂O₃,通过简单的化学和物理处理,可形成具有类似分子筛和活性炭的孔隙结构,是一种理想的吸附剂^[14-15]。李燕等^[16-17]以煤矸石为载体制备了 Bi₂S₃-BiOCl/煤矸石、CdS/煤矸石复合光催化剂,在可见光辐照下,表现出较高的光催化降解能力,且催化剂回收容易,可循环使用。本研究使用盐酸对煤矸石蚀刻,将

基金项目:山西省回国留学人员科研资助项目(2014-重点 6)

作者简介:张晓婉(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为光催化材料的制备。

联系人:李巧玲。

Al_2O_3 以及其他可溶性杂质除去,使其形成蜂窝状多孔结构,并以此为吸附剂,采用溶胶-凝胶法制备了改性煤矸石/ TiO_2 光催化剂(mCG/TiO_2),以罗丹明 B 为模拟污染物,研究了复合光催化剂在紫外光及可见光下的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

煤矸石均取自山西省太原市东山煤矿,李永峰^[18]使用化学分析的方法测得其化学成分(质量分数,%)见表 1;钛酸四丁酯,无水乙醇,冰乙酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

表 1 煤矸石的化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
含量/%	65.66	20.73	0.13	0.21	0.09
成分	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	Loss	
含量/%	0.71	0.64	0.48	9.86	

1.2 mCG/TiO_2 的制备

将 1g 煤矸石与 5mL 1.2mol/L 的稀 HCl 混合,在 90℃ 下加热回流 1h,水洗至中性,于 80℃ 恒温干燥 24h,制得 HCl 改性煤矸石,记作 mCG。

分别量取 10mL 钛酸四丁酯和 15mL 无水乙醇加入 250mL 烧杯中,按比例加入 mCG(质量分数分别为 2%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%),超声分散 0.5h 得到 A 溶液;另外分别取 5mL 无水乙醇、7.5mL CH_3COOH 和 5mL H_2O 加入 50mL 烧杯中,得到 B 溶液。将 B 溶液缓慢加入 A 溶液中(1mL/min),继续在磁力搅拌器上搅拌,直至反应体系成湿凝胶为止。将制得的凝胶于常温下陈化 24h,70℃ 烘干,研磨,煅烧后得到产物 mCG/TiO_2 光催化材料,产物记为 $\text{mCG}/\text{TiO}_2\text{-X}$ ($X=2\%$ 、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%),其中 X 为 mCG 的加入量。

1.3 表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU-1500 型,日本 Hitachi 公司)表征样品的形貌;X 射线衍射仪(XRD, D/max 型,日本理学公司)表征样品的结构, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15408\text{nm}$) 为辐射源,管电压 40kV,管电流 90mA, $2\theta=10\sim90^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$;样品的组成元素、结构等信息采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 8400S 型,日本岛津公司)分析;样品比表面积和孔径采用比表面孔径分析仪(JW-BK 系列型,北京精微高博科学技术有限公司)表征,测试前,

材料在 200℃ 真空环境下脱气 1.5h,在 -196°C 进行 N_2 吸附测试,利用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算得到材料的比表面积,通过 BJH 方法得到材料的孔径分布曲线;罗丹明 B 的吸光度采用紫外-可见分光光度计(UV-230 型,上海天美仪器有限公司)检测;采用紫外-可见漫反射仪(UV2600 型,日本岛津公司)对样品进行分析,以 BaSO_4 为参比物。

1.4 光催化性能测试实验

本实验主要考察 mCG/TiO_2 对罗丹明 B 的光催化降解活性,以 10mg/L 罗丹明 B 作为模拟污染源,将 50mg mCG/TiO_2 样品加入到 50mL 罗丹明 B 溶液中,在黑暗条件下搅拌 30min,使其充分分散并确保吸附平衡。以 2 根平行放置的 20W 紫外灯管为紫外光源,可见光源为 30W 的氙灯。磁力搅拌反应悬浮液,悬浮液底部与灯管间的距离为 15cm。每隔 10min 用注射器提取 3mL 悬浮液,经 $0.22\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,用紫外-可见分光光度计测定吸光度,罗丹明 B 溶液的浓度通过绘制标准曲线得到的线性回归方程进行计算,从而计算其降解率。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

2.1.1 SEM 与 TEM 分析

mCG 和 mCG/TiO_2 复合光催化剂的 SEM 和 TEM 见图 1。由图可知,经 HCl 蚀刻,煤矸石中的 Al_2O_3 成分以及其他可溶性杂质除去只剩下 SiO_2 骨架, mCG 呈片状结构,但是 mCG/TiO_2 复合光催化剂中 mCG 的片状结构消失, mCG/TiO_2 复合光催化剂为近似球状结构,未出现孔结构,证明 TiO_2 复合在 mCG 表面。 mCG 有良好的吸附性,能保持 TiO_2 光催化剂表面较高的污染物浓度,加快光催化速率。

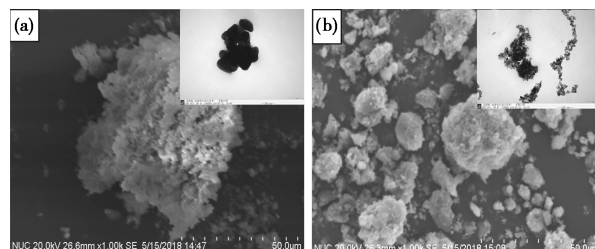


图 1 mCG (a)和 mCG/TiO_2 (b)的 SEM 图
(插图为 TEM 图)

2.1.2 FT-IR 分析

未煅烧的煤矸石、 mCG 和 $\text{mCG}/\text{TiO}_2\text{-15\%}$ 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,在未煅烧的煤矸石

中可以发现高岭土的特征峰: 3695cm^{-1} 和 3628cm^{-1} 处对应于高岭石外羟基伸缩振动和内羟基伸缩振动峰; 1107cm^{-1} 、 797cm^{-1} 和 759cm^{-1} 处对应于 Si—O—Si 的伸缩和弯曲振动峰; 1021cm^{-1} 为 Si—O 的伸缩振动峰; 920cm^{-1} 处为 Al—OH 弯曲振动峰; 545cm^{-1} 处对应于 Si—O—Al 弯曲振动峰。 3435cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 处分别对应吸附水的 O—H 伸缩和弯曲振动峰。 mCG 样品中只出现了 Si—O 振动峰, Al—OH 和 Si—O—Al 振动峰消失, 表明高岭石的层状结构被破坏, Al₂O₃ 被溶出, 只剩下层状 SiO₂ 骨架。 mCG/TiO₂-15% 的 FT-IR 谱图中出现了 Si—O 振动峰以及 Ti—O 振动峰, 没有出现 Si—O—Ti 振动峰, 表明 TiO₂ 仅仅沿 mCG 表面生长, 没有形成高岭石状两种氧化物共角或共边的结构。

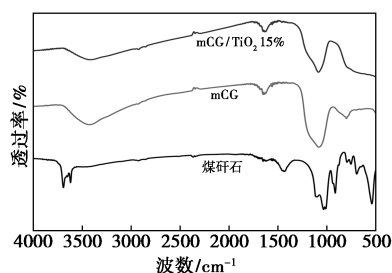


图 2 煤矸石、mCG、mCG/TiO₂-15% 的 FT-IR 谱图

2.1.3 N₂ 吸脱附测试

mCG/TiO₂-15% 的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布情况见图 3。由图可知, N₂ 吸脱附曲线属于典型的第 IV 类等温线, 在相对压力 $P/P_0 = 0.2 \sim 0.9$ 处出现 H1 型迟滞环, 说明其孔结构是由尺寸较均匀的

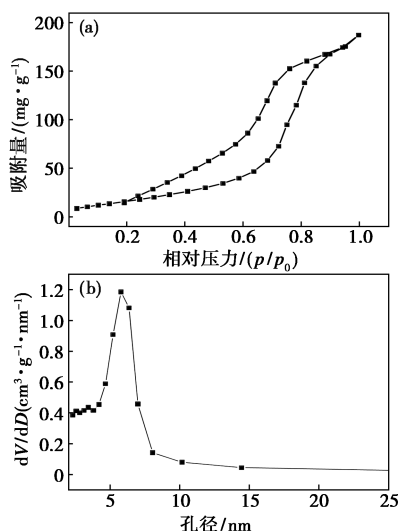


图 3 mCG/TiO₂-15% 的 N₂ 吸脱附曲线图(a)和孔径分布图(b)

球形颗粒堆集而成, 且含有大量微孔, BET 比表面积为 $68.57\text{m}^2/\text{g}$ 。BJH 脱附孔径集中在 5.1nm 处, 以介孔为主。较大的比表面积有利于降解物的吸附, 从而提高光催化性能。

2.1.4 紫外-可见漫反射分析

TiO₂、mCG/TiO₂-15% 的紫外-可见漫反射谱图见图 4。由图可见, 纯 TiO₂ 边缘吸收波长为 392nm , 与 mCG 复合后边缘吸收波长拓展到可见光区 405nm 处, 表明两相复合有利于界面处 TiO₂ 能带弯曲, 使样品具有可见响应能力。

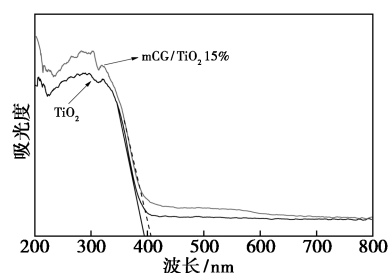


图 4 TiO₂ 和 mCG/TiO₂-15% 的紫外-可见漫反射谱图

2.2 制备条件对 mCG/TiO₂ 复合催化剂性能的影响

2.2.1 mCG 含量对 mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化性能的影响

mCG 含量对 mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化性能的影响见图 5。由图可见, mCG/TiO₂ 对罗丹明 B 的光催化降解率随着 mCG 含量的增加呈先升高后降低的趋势, 当 mCG 含量为 15% 时对罗丹明 B (RhB) 的降解率最高, 在光催化降解 75min 后达到 94.24%, 比纯 TiO₂ 提高了 37.35%。当 mCG 含量继续增大, TiO₂ 相对含量减少, mCG/TiO₂ 复合催化剂的光催化性能较低。TiO₂ 降解罗丹明 B 的一个关键因素就是降低了物质扩散的界面能, 当被降解分子能在 mCG/TiO₂ 复合催化剂表面快速达到饱和时, 有助于提高光催化剂 TiO₂ 光生电子的利用率, 进而使得分解溶液的催化降解率升高。当煤

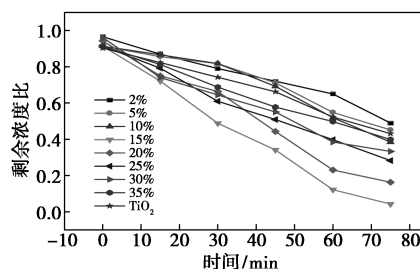


图 5 mCG 含量对 mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化性能的影响

矽石含量过高时, mCG/TiO₂ 复合催化剂光生电子产率降低导致光催化效率降低。此外, mCG 界面处的 TiO₂ 在 SiO₂ 诱导作用下产生晶格畸变, 可以抑制空穴和光生电子复合。

2.2.2 煅烧温度对 mCG/TiO₂ 复合催化剂结构和光催化性能的影响

不同热处理温度下 mCG/TiO₂-15% 的 XRD 谱图见图 6。由图可知, $2\theta = 5 \sim 10^\circ$ 范围内出现一宽峰, 对应于 mCG/TiO₂-15% 中 SiO₂ 层状结构。由于煤矽石在改性过程中有序结构被破坏导致其衍射强度低, mCG/TiO₂ 复合催化剂中没有出现石英的特征衍射峰。复合催化剂中 TiO₂ 经 400℃、500℃ 煅烧后为锐钛矿结构(PDF 21 1272), 进一步提高煅烧温度, 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处出现金红石型衍射峰(PDF 21 1276), 即煅烧温度超过 600℃ 时, 样品为锐钛矿与金红石的混晶结构。且随着热处理温度的升高(700℃), 锐钛矿晶型结构的特征衍射峰越来越尖锐, 半峰宽减小, 根据谢乐公式计算得锐钛矿 TiO₂ 的粒径分别为 10.44nm、11.18nm、18.90nm 和 27.12nm, 粒径随煅烧温度升高而增大。mCG/TiO₂ 中 TiO₂ 的相变温度为 600℃, 比 TiO₂ 本征相变温度低, 这是由于 SiO₂ 诱导界面处 TiO₂ 晶格趋于完整转变为金红石相, 其相变所需的活化能降低, 从而导致了复合材料中 TiO₂ 相变温度降低。

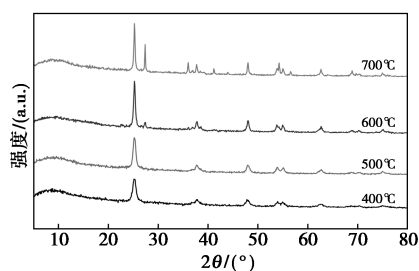


图 6 不同的热处理温度下 mCG/TiO₂-15% 的 XRD 谱图

煅烧温度对 mCG/TiO₂-15% 光催化降解 RhB 的影响见图 7。由图可见, 煅烧温度为 500℃ 时, mCG/TiO₂-15% 的光催化活性最好, 经紫外灯照射 75min, RhB 的降解率达到 97.3%。随着煅烧温度提高, 光催化活性降低, 600℃ 和 700℃ 煅烧后的样品, TiO₂ 晶粒长大, 晶体结构趋于有序, 晶型由锐钛矿型向金红石型转变, 金红石型比例提高, 催化性能因此降低, 在相同条件下 RhB 降解率分别下降到 90.2% 和 75.3%。煅烧温度为 400℃ 时, 样品中的有机物无法除去, 占据催化剂活性位点导致催化效

率低。

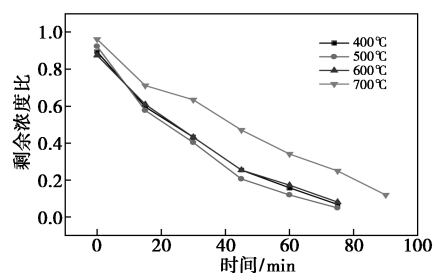


图 7 煅烧温度对 mCG/TiO₂-15% 光催化降解 RhB 的影响

2.2.3 煅烧时间对 mCG/TiO₂ 复合催化剂结构和光催化性能的影响

在 500℃ 下煅烧不同时间的 mCG/TiO₂-15% 的 XRD 谱图见图 8。由图可知, 随着热处理时间的延长, 锐钛矿晶型结构的特征衍射峰变的越来越尖锐, 半峰宽先增加后减小, 根据谢乐公式计算得 TiO₂ 的粒径分别为 20.61nm、12.87nm、21.64nm、21.25nm 和 22.94nm, 煅烧时间小于 2h 时, 主要为脱水以及有机物的氧化, TiO₂ 晶格趋于规整, 延长煅烧时间, TiO₂ 晶粒逐渐长大。

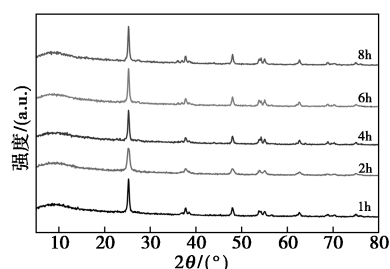


图 8 在 500℃ 下煅烧不同时间的 mCG/TiO₂-15% 的 XRD 谱图

在 500℃ 下, 煅烧时间对 mCG/TiO₂-15% 光催化性能的影响见图 9。由图可知, 煅烧 2h 时, mCG/TiO₂-15% 的光催化活性最好, 经紫外灯照射 75min, RhB 的降解率达到 97.3%。随着煅烧时间延长, 光催化活性呈下降趋势, 说明 TiO₂ 粒径对催化起主要作用, 粒径越大, 催化效果越低。

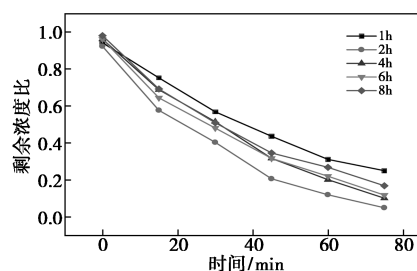


图 9 煅烧时间对 mCG/TiO₂-15% 光催化性能的影响

2.3 mCG/TiO₂ 复合催化剂可见光催化能力测试

2.3.1 mCG/TiO₂ 复合催化剂可见光催化能力分析

图 10 为可见光下 mCG/TiO₂ 复合催化剂对 RhB 的光催化降解结果,测试结果与在紫外辐射下的结果一致。由图可见,当 mCG 含量为 15% 时对 RhB 的降解率最高,在光催化降解 180min 后达到 90.24%,表明该复合催化剂具有一定的可见光响应能力,能够满足实际应用。

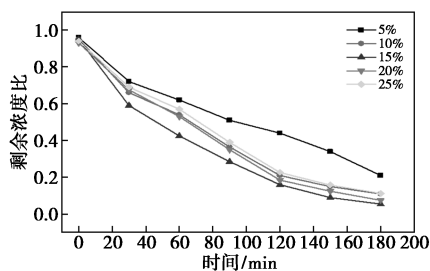


图 10 可见光下 mCG/TiO₂ 复合催化剂对 RhB 的光催化降解结果图

2.3.2 活性物质捕获实验

采用过氧化氢(H₂O₂)为电子捕获剂,Na₂S 为空穴捕获剂,异丙醇(IPA)为·OH 捕获剂,对苯醌(PBQ)为 O₂⁻·捕获剂,研究了 mCG/TiO₂ 复合催化剂的光催化机理,结果见图 11。由图可见,当向光催化体系中分别加入 5mL 5mmol/L Na₂S、1mmol/L PBQ,材料的光催化活性被抑制,在 90min 内降解效率从 100% 分别降低到 74% 和 66%,表明光生空穴、O₂⁻·为催化体系的主要活性物种;加入 5mL IPA,光催化反应完全被抑制,表明·OH 浓度对催化过程起决定作用。而在光催化体系中加入 5mL H₂O₂,光催化性能则迅速提高,在 60min 内将 RhB 完全降解,表明抑制光生电子与空穴对的复合是提高光催化速率的关键,当光生电子被 H₂O₂ 捕获时,生成大量·OH,同时空穴与水形成大量·OH 导致催化速率加快。活性物种捕获结果表明,光生空穴和超氧阴离子自由基有助于提高光催化性能,·OH 起主要作用。

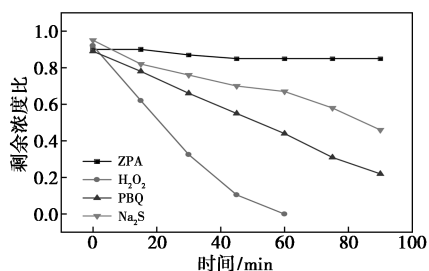


图 11 活性物质的捕获实验图

2.3.3 荧光光谱分析

羟基自由基(·OH)和对苯二甲酸反应可以生成具有强荧光发光特性的 2-羟基对苯二甲酸,可由此间接测定反应过程中产生的自由基的相对浓度。本实验以对苯二甲酸作为探针分子,结合化学荧光光谱研究了 mCG/TiO₂ 复合催化剂表面·OH 的生成速率以及 mCG 对复合催化剂的影响机理,结果见图 12。由图可见,mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化降解体系经过紫外光的持续照射后,对苯二甲酸溶液体系大约在 426nm 处的荧光强度随光照时间的增加而逐渐增强,说明·OH 为光催化体系中的关键活性物质。且荧光强度与时间呈线性关系,其相关系数均大于 0.96。其斜率分别为 $k_1 = 301.36$, $k_2 = 244.52$, $k_3 = 202.12$, $k_4 = 185.63$,量子激发效率随煤矸石含量增加而减小,结合光催化结果,mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化能力提高在于 mCG 的高效吸附能力,两者协同效应使复合催化剂具有优异的催化性能。

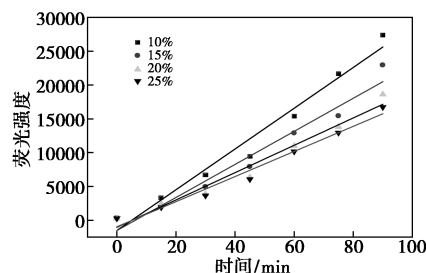


图 12 mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化体系的荧光光谱图

3 结论

以 mCG 为吸附剂,采用溶胶-凝胶法制备了 mCG/TiO₂ 复合光催化材料。当 mCG 含量为 15%,在 500℃ 下煅烧 2h 时得到的复合催化剂对 RhB 的光催化降解率最高,在紫外光照射下,降解率达到 97.3%;可见光下的降解率达到 90.24%。

采用 H₂O₂ 为电子捕获剂,Na₂S 为空穴捕获剂,IPA 为·OH 自由基捕获剂,PBQ 为 O₂⁻·捕获剂,证明了·OH 为光催化体系中的关键活性物质。

mCG/TiO₂ 复合催化剂光催化能力提高在于 mCG 的高效吸附能力与 TiO₂ 两者协同效应使复合催化剂具有优异的催化性能。

参考文献

- [1] Ahmadi M, Ramezani M H, Jaafarzadeh N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite[J].

- Journal of Environmental Management, 2017, 186(1): 55-63.
- [2] Ya Jing, Hu Fengjiao, Yang Ningning, et al. Fabrication of TiO_2 nanotube arrays with high length to diameter ratio in electrolyte containing trace amount of water[J]. Chin J Inorg Chem, 2014, 30(11): 2523-2529.
- [3] Feng C, Aldrich C, Eksteen J J, et al. Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ nanosorbents[J]. Minerals Engineering, 2017, 110(4): 40-46.
- [4] Li H, Gao Y, Wu X, et al. Fabrication of heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag-TiO}_2$ hybrid photocatalyst with enhanced performance in photocatalytic conversion of CO_2 under simulated sunlight irradiation[J]. Applied Surface Science, 2017, 402(7): 198-207.
- [5] Oros-Ruiz S, Zanella R, Prado B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263(5): 28-35.
- [6] Nowotny M K, Sheppard L R, Bak A, et al. Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO_2 -based photocatalysts[J]. Cheminform, 2008, 112(14): 5275-5300.
- [7] Li X, Xie Q, Kotal C. Synthesis and photocatalytic properties of quantum confined titanium dioxide nanoparticle[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(4): 499-505.
- [8] Aghajari N, Yones H, Bahramifa N, et al. Photocatalytic removal of reactive red 198 from aqueous solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite[J]. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 2017, 150(27): 137-157.
- [9] Cao L, Xie D, Qu Y, et al. Preparation of activated carbon (AC)-loaded TiO_2 adsorbent[J]. Rare Metals, 2011, 30(1): 217-220.
- [10] Mohd Nor N U, Lintang H O, Endud S, et al. Photocatalytic oxidation of hexanol over titanium dioxide supported on mesoporous silica[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1112(7): 176-179.
- [11] Joshi M M, Labhsetwar N K, Parwate D V, et al. Efficient photocatalytic hydrogen generation by silica supported and platinum promoted titanium dioxide[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9): 3545-3552.
- [12] Li Z, Yao C, Wang Y C, et al. High-density platinum nanoparticle-decorated titanium dioxide nanofiber networks for efficient capillary photocatalytic hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 30(4): 11672-11679.
- [13] Li D, Wu D, Xu F, et al. Literature overview of Chinese research in the field of better coal utilization[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 185(13): 959-980.
- [14] Gao Y, Huang H, Tang W, et al. Preparation and characterization of a novel porous silicate material from coal gangue[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 217(11): 210-218.
- [15] Du Hong, Ma Liang, Liu Xiaoyao, et al. A novel mesoporous SiO_2 material with MCM-41 structure from coal gangue: preparation, ethylenediamine modification, and adsorption properties for CO_2 capture[J]. Energy Fuels, 2018, 32(4): 5374-5385.
- [16] 李燕, 杨旭光, 曹林林. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-BiOCl}$ /煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1847-1852.
- [17] 李燕, 孙道胜, 王爱国, 等. CdS /煤矸石复合粉的声化学法制备及光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(3): 717-721.
- [18] 李永峰. 煤矸石热活化及影响因素的研究[D]. 太原: 中国日用化学工业研究院, 2007.

收稿日期: 2019-04-03

修稿日期: 2019-05-16

(上接第 170 页)

- [13] Khan A, Alam U, Raza W, et al. One-pot, self-assembled hydrothermal synthesis of 3D flower-like $\text{CuS/g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2018, 115: 59-68.
- [14] 李荣荣, 王锐, 宫红, 等. 高比表面积 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 35-37.
- [15] 郑猛猛, 白照果, 胡芸, 等. 以不同前驱物制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 BiVO_4 的复合光催化剂及其增强的可见光催化性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(11): 153-155; 162.
- [16] Zhou L, Wang L, Lei J, et al. Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction catalyst and its photocatalytic performance[J]. Catalysis Communications, 2017, 89: 125-128.
- [17] 刘文杰, 袁华, 左士祥, 等. 水热法制备 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 912-917; 936.
- [18] Dong G, Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. J Mater Chem, 2012, 22(3): 1160-1166.
- [19] 唐兴兴, 袁军, 江学良, 等. 不同形貌 ZnO 的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 197-200.
- [20] Bai X J, Wang L, Zong R L, et al. Photocatalytic activity enhanced via $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoplates to nanorods[J]. Physical Chemistry C, 2013, 117(19): 9952-9961.
- [21] Sun Y J, Xiong T, Ni Z L, et al. Improving $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysis for NO_x removal by Ag nanoparticles decoration[J]. Appl Surf Sci, 2015, 358: 356-362.

收稿日期: 2018-04-26

修稿日期: 2019-06-09