

文章编号: 1000-7032(2016)01-0007-06

催化剂 SiO₂/CNI 的制备及其在光解水制氢领域中的应用

崔玉民^{1,2*}, 师瑞娟^{1,2}, 李慧泉^{1,2}, 苗 慧^{1,2}

(1. 阜阳师范学院 化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037; 2. 安徽环境污染物降解与监测省级实验室, 安徽 阜阳 236037)

摘要: 以二氰二胺和碘化铵为前驱体, 采用水浴-焙烧方法首次制备了 CNI 与 SiO₂ 不同质量比的 SiO₂/CNI 复合光催化剂。采用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、光致发光光谱 (PL) 和紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 等对催化剂进行了表征。实验结果表明, 与 CNI 相比, CNI/SiO₂ 复合光催化剂具有更高的光催化活性。当 SiO₂ 与 CNI 的质量比为 1:15 时, SiO₂/CNI 催化剂样品的光解水产氢活性最高, 光解水产氢速率为 88.6 μmol/h。SiO₂/CNI(1:15) 样品之所以具有高活性主要有两方面原因: 适量的 SiO₂ 与 CNI 复合可以使光生电子-空穴对的复合得到显著的抑制; SiO₂ 与 CNI 复合使得 SiO₂/CNI 对可见光 (200 ~ 600 nm) 吸收能力增强, 且其吸收带边向长波方向移动。

关键词: 二氰二胺; 碘化铵; 水浴-焙烧法; SiO₂/CNI; 光催化; 光解水产氢
中图分类号: O634 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20163701.0007

Preparation of Composite Catalyst SiC-CdLa₂S₄ and Its Application in Photocatalytic Decomposition of Water Hydrogen Production

CUI Yu-min^{1,2*}, SHI Rui-juan^{1,2}, LI Hui-quan^{1,2}, MIAO Hui^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Teacher's College, Fuyang 236037, China;

2. Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of Pollution of The Environment, Fuyang 236037, China)

* Corresponding Author, E-mail: cymh@126.com

Abstract: Using dicyanodiamine and ammonium iodide as the precursors respectively, the SiO₂/CNI composite photocatalysts with different mass ratio of SiO₂ and CNI were successfully prepared by a bath-calcination process. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence (PL) and UV-Vis diffuse reflection spectra (UV-Vis DRS), respectively. The results show that the photocatalytic activity of the SiO₂/CNI samples are greatly enhanced, compared with pure CNI. When the mass ratio of SiO₂ and CNI is 1:15, the activity of SiO₂/CNI for photolysis water producing hydrogen is the highest, and the rate of photolysis water producing hydrogen of SiO₂/CNI reaches 88.6 μmol/h. The enhanced photocatalytic activities can be mainly attributed to the fact that the proper composite of SiO₂ and CNI makes the recombination of the photoproduction electronic-hole pair be observably controlled, increases the absorption in 200 - 600 nm region and the absorption edge has a little shift to long wavelength.

Key words: dicyanodiamine; ammonium iodide; bath-calcination process; SiO₂/CNI; photocatalysts; photolysis water producing hydrogen

收稿日期: 2015-09-02; 修订日期: 2015-11-11

基金项目: 安徽省自然科学基金(1408085MB35); 安徽省高等学校省级自然科学基金项目(KJ2014A191, 2015KJ008); 安徽省高校优秀青年人才基金重点项目(2013SQRL058ZD)资助

1 引 言

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是一种不含金属的新型光催化材料^[1-4]。近几年来,为了提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性,研究人员对它进行了很多改性。对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性的非金属元素包括 S、N、C、B 等。研究发现,这些非金属元素取代了 3-s-三嗪结构单元中的 C、N、H 元素,从而形成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶格缺陷使得光生电子-空穴对得到有效分离,有效提高了其光催化性能。Zhang 等^[5]将双氰胺与 Bmi-mpf6 混合,经过高温煅烧后得到 P 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂。XPS 分析表明,P 元素取代了结构单元中的 C,少量 P 掺杂虽然不能改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构,但明显改变了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构,光生电流也明显高于未掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。Liu 等^[6]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 H_2S 气氛里 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧制备了具有独特电子结构的 S 元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CNS 催化剂。XPS 分析显示,S 取代了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 N。当 $\lambda > 300\text{ nm}$ 及 420 nm 时,S 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化分解水产氢催化效率分别比单一 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提高 7.2 和 8.0 倍。Wang 等^[7]研究了 B、F 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。他们用 NH_4F 作为 F 源与 DCDA 制得 F 元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂(CNF)。研究结果表明,F 元素已掺入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的骨架中,形成了 C—F 键,使其中一部分 sp^2C 转化为 sp^3C ,从而导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 平面结构不规整。另外,随着 F 元素掺杂数量的增多,CNF 在可见光区域内的吸收范围也随之扩大,而其对应的带隙能由 2.69 eV 降到 2.63 eV。Yan 等^[8]采用加热分解三聚氰胺与氧化硼的混合物的方法制备了 B 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。XPS 光谱分析表明,B 取代了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 H。光催化降解染料研究表明,B 掺杂同时提高了催化剂对光的吸收,因此,罗丹明 B 光催化降解效率也得到提高。Lin 等^[9]采用四苯硼钠作为 B 源,在掺入 B 的同时又因苯离去基团的作用使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成 2~5 nm 的薄层结构,降低了光生电子到达催化剂表面所需要消耗的能量,提高了光催化效率。

SiO_2 载体因其具有表面分散效应、比表面积大和多孔结构等特点而使其在合成新型光催化剂方面得到了广泛的应用^[10-11]。研究发现,二元半导体复合是提高光催化活性最为有效的方法。两种半导体复合之后,使得光生载流子

在不同能级之间进行传递和分离,从而延长载流子的寿命,提高了光催化反应活性。本课题组采用“水浴-焙烧法”首次制备了 SiO_2 与 CNI 不同质量比的 SiO_2/CNI 光催化剂。在可见光照射下,以光解水制氢评价了 SiO_2/CNI 的光催化活性。这对于开发性能优良的新型光催化材料具有重要意义。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

二氰二胺(AR,中国上海试剂一厂);碘化氨(AR,国药集团化学试剂有限公司);二氧化硅(AR,上海中试化工总公司);氯铂酸(AR,上海中试化工总公司);三乙醇胺(AR,中国上海试剂一厂)。

MDX1000 荧光仪(北京通用仪器有限公司);Nova Nano 230 场发射透射电镜(加速电压 200 kV,美国 FEI 公司);Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Bruker 公司);布鲁克 2000 XPS 仪(Bruker 公司);TGL-20M 台式高速离心机(长沙平凡仪器仪表有限公司);UV-3600 紫外光谱仪(日本岛津公司);722N 可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)。

2.2 催化剂的制备

2.2.1 CN 催化剂的制备

称取 4.0 g 二氰二胺置于坩埚中,放入箱式电阻炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h,冷却至室温,置于玛瑙研钵中研磨 20 min,装入样品袋,即制得 CN 催化剂样品。

2.2.2 CNI 催化剂的制备

准确称取 2.0 g 二氰二胺和 1.0 g 碘化铵置于同一干燥洁净的小烧杯中(碘化铵应避免光称取),加入 10 mL 去离子水,放在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴 6~7 h 蒸干。将样品放入玛瑙研钵中研细,然后放于坩埚中置于箱式电阻炉内 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h。取出后,将产品冷却至室温,研细装入样品袋,即制得 CNI 催化剂原样。

将所得 CNI 原样转移到盛有 80 mL 蒸馏水的小烧杯中,然后经水洗、酸洗(HCl , 1 mol/L)、碱洗(NaOH , 1 mol/L),再次水洗抽滤除去所有未反应的有害表面物种。把处理好的催化剂放置 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干 5 h。干燥完成后,将样品研细,即得纯 CNI 样品。

2.2.3 SiO₂/CNI 复合光催化剂的制备

分别准确称取 3.00 g CNI 纯样和 SiO₂(0,0.60, 0.20,0.12,0.10 g)混合,将以上样品依次混合均匀后,置于玛瑙研钵研磨 20 min,然后置于箱式电阻炉内 550 °C 下煅烧 4 h。将制得的复合催化剂命名为 CNI、SiO₂/CNI(1:5)、SiO₂/CNI(1:15)、SiO₂/CNI(1:25)、SiO₂/CNI(1:30)。

2.3 催化剂表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体结构进行表征,辐射源为铜靶 Cu K α 射线($\lambda = 0.154$ nm),采用 Ni 滤光片滤光,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 。

采用布鲁克 2000 XPS 仪(X-射线光电子能谱仪)测试各催化剂样品的能谱。

取少量 CN、CNI 纯样、SiO₂/CNI(1:5)、SiO₂/CNI(1:15)、SiO₂/CNI(1:25)、SiO₂/CNI(1:30)、SiO₂ 催化剂样品(粉末),放入 400 nm 的滤光片,尽可能用玻片将样品压得致密,利用荧光光谱仪测试样品的光致发光性能。

取少量纯 CN、纯 CNI、SiO₂/CNI(1:5)、SiO₂/CNI(1:15)、SiO₂/CNI(1:25)、SiO₂/CNI(1:30)、SiO₂ 催化剂样品(粉末),利用紫外-可见漫反射光谱仪对各催化剂样品进行表征,测试波长范围为 200 ~ 800 nm。

2.4 SiO₂/CNI 催化剂光解水产氢活性测试

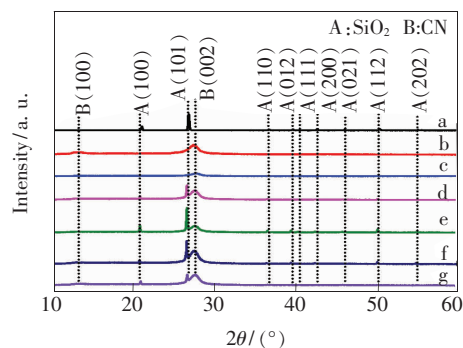
称取一定质量的待测催化剂样品 0.050 0 g 加入到 100 mL 10% (体积分数)三乙醇胺水溶液中,进行超声波混合均匀后,倒入反应容器中。再加入 3% (质量分数)的氯铂酸溶液,并加以搅拌维持溶液保持悬浮状态。采用循环冷却水使反应体系的温度保持在 (10 ± 1) °C。在连续抽真空,全部除去反应器和溶液中的空气后,打开光源进行光催化反应,通过截止型滤光片对入射光的波长进行控制。每隔 1 h 取样一次,用气相色谱在线分析反应产物。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为催化剂样品的 XRD 图谱。对于 SiO₂ 衍射峰, $2\theta = 21.06^\circ, 26.71^\circ, 36.70^\circ, 39.67^\circ, 40.57^\circ, 42.65^\circ, 46.03^\circ, 50.30^\circ, 54.95^\circ$ 的衍射峰分别对应于(100)、(011)、(110)、(102)、(111)、

(200)、(201)、(112)和(022)晶面,所有出现的衍射峰均能与 SiO₂ 相符合。对于 CN 衍射峰, $2\theta = 13.51^\circ, 27.63^\circ$ 的衍射峰分别对应于(100)和(002)晶面^[12]。对于 CNI 衍射峰, $2\theta = 27.68^\circ$ 的衍射峰对应于(002)晶面。同样,实验中所制备的 SiO₂/CNI 复合光催化剂样品在 $2\theta = 21.06^\circ, 26.71^\circ, 36.70^\circ, 39.67^\circ, 40.57^\circ, 42.65^\circ, 46.03^\circ, 50.30^\circ, 54.95^\circ$ 附近的衍射峰分别对应于(100)、(011)、(110)、(102)、(111)、(200)、(201)、(112)和(022)晶面,这也说明了在复合催化剂中 SiO₂ 与 CNI 得到了充分的复合,没有产生新物质。另外,从图 1 的 d、e、f、g 曲线可知, $2\theta = 26.71^\circ$ 的衍射峰最强,而且,在复合 SiO₂/CNI 催化剂样品中,随着 SiO₂ 与 CNI 质量比的增大, SiO₂ 的衍射峰逐渐增强。当 SiO₂ 与 CNI 质量比为 1:15 时,衍射峰强度最大;其后,随着 SiO₂ 与 CNI 质量比的增大, SiO₂ 的衍射峰逐渐减弱。即 $2\theta = 26.71^\circ$ 的衍射峰强度顺序为 $g < f < e > d$ 。从衍射峰强度与催化剂活性的对应关系来讲^[13-14],当 SiO₂ 与 CNI 质量比为 1:15 时,催化剂的催化活性最高,这与实验测得的光解水产氢活性顺序是一致的。



a: SiO₂. b: CN. c: CNI. d: SiO₂/CNI(1:5). e: SiO₂/CNI(1:15). f: SiO₂/CNI(1:25). g: SiO₂/CNI(1:30).

图 1 催化剂 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalyst samples

3.2 TEM 分析

图 2 给出的是催化剂透射电子显微镜(TEM)图像。从图中可直观地看出 CN、CNI、SiO₂ 和所制备的 SiO₂/CNI 复合催化剂的形貌特征。CN 具有较明显的片状结构,CNI 具有带孔的片状结构,SiO₂ 也具有较为规整的片状结构。对于 SiO₂/CNI 复合催化剂,SiO₂ 和 CNI 紧密地结合在一起,并保留各自完整的形貌特征。

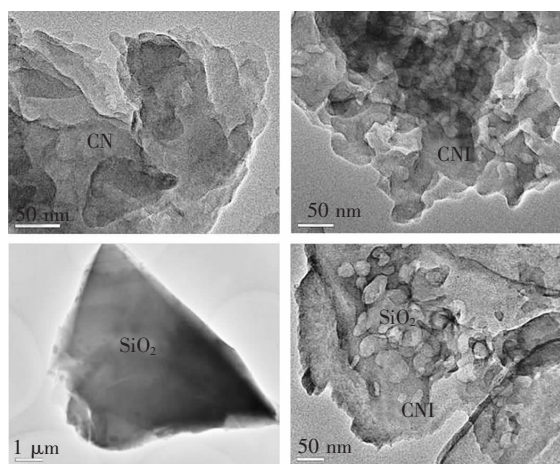


图 2 催化剂透射电子显微镜图像
Fig. 2 TEM images of catalyst samples

3.3 XPS 分析

图 3 为催化剂的 X 射线光电子能谱图 (XPS)。图 3(a) 为 C1s 能级谱图, 图 3(b) 为 N1s 能级谱图, 图 3(c) 为 O1s 能级谱图, 图 3(d) 为 Si2p 能级谱图, 图 3(e) 为 I3d 能级谱图。从图 3(a) 可知, C 元素主要含有两个不同能量位置的光电子峰 (284.1 eV 和 287.4 eV), 其中 284.1 eV 处的峰应归属于环状结构中 sp^2 杂化的 C 原子 (N—C=N), 287.4 eV 处的峰归属于石墨型结

构中的 C—N 键中的 C 原子, 并且, C1s 轨道的出峰位置未发生偏移。图 3(b) 是 CN、CNI 和 SiO₂/CNI 的 N1s 的高分辨 XPS 谱图。对于 CN, N 元素有一个能量位置的光电子峰 (398.0 eV), 归属为 sp^2 杂化的 N 原子 (C—N=C)。当 I 元素被引入到 CN 主体中后, 结合能为 398.0 eV 的 N1s 能量略向高结合能方向移动, CNI 和 SiO₂/CNI 的 N1s 结合能移到 398.1 eV。图 3(c) 是 SiO₂/CNI 和 SiO₂ 的 O1s 的高分辨 XPS 谱图。O 元素主要含有一个能量位置的光电子峰 (531.7 eV), 归属为 sp 杂化的 O 原子 (Si—O)。当 SiO₂ 与 CNI 复合后, 由于 CNI 对 SiO₂ 产生作用, 使得结合能为 531.7 eV 的 O1s 能量略向高结合能方向移动到 531.8 eV。图 3(d) 是 SiO₂/CNI 和 SiO₂ 的 Si2p 的高分辨 XPS 谱图。Si 元素主要含有一个能量位置的光电子峰 (102.3 eV), 归属为 sp^3 杂化的 Si 原子 (Si—O)。当 SiO₂ 与 CNI 复合后, 由于 CNI 对 SiO₂ 产生作用, 使得结合能为 102.3 eV 的 Si2p 能量略向高结合能方向移动到 102.88 eV。图 3(e) 为 SiO₂/CNI 和 CNI 的 I3d 的高分辨 XPS 谱图。I 元素主要含有两个不同能量位置的光电子峰 (结合能为 621.5 eV 和 633.3 eV)。

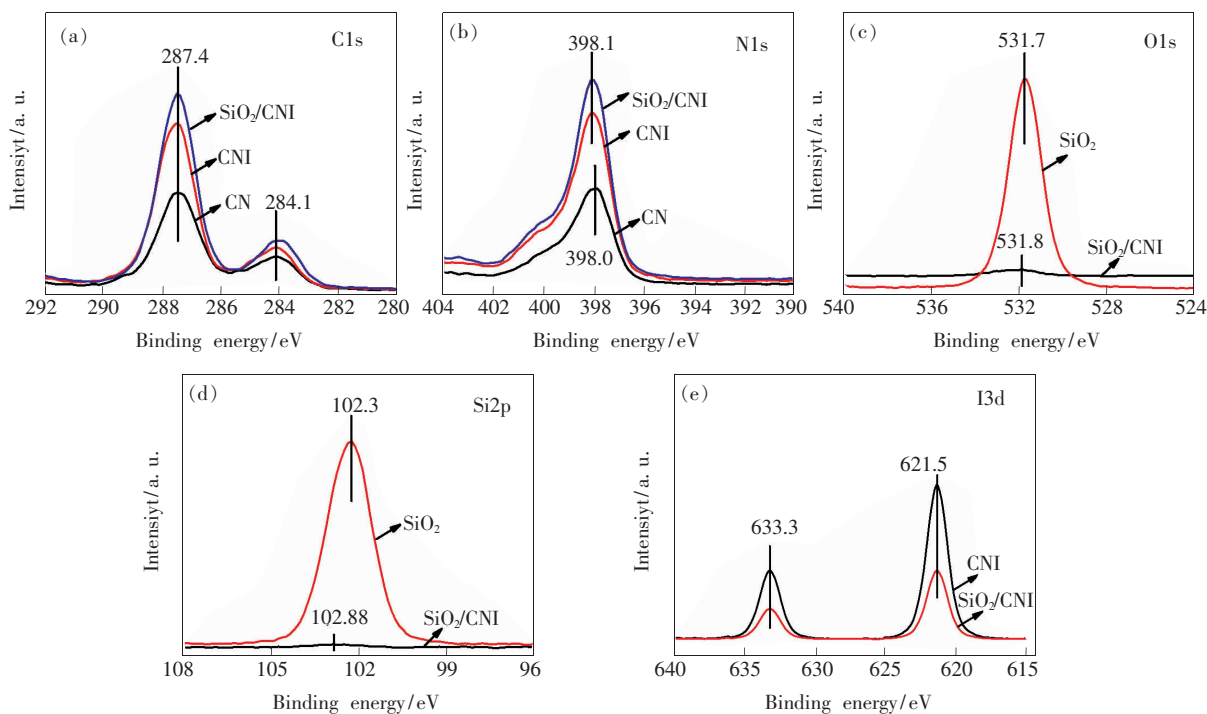


图 3 样品的 C1s(a)、N1s(b)、O1s(c)、Si2p(d) 和 I3d(e) 能级的 XPS 谱图。

Fig. 3 XPS spectra of C1s(a), N1s(b), O1s(c), Si2p(d) and I3d(e) energy level of catalyst samples, respectively.

3.4 光致发光光谱

图4为催化剂光致发光光谱图(PL)。图4显示了在400 nm 波长光的激发下的 CN、CNI 和 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 催化剂样品的荧光光谱。由图4可以看出,在波长400~600 nm 范围内,CN 光催化剂样品(粉末)表现出既强又宽的发光信号。CNI 和 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 光催化剂样品(粉末)同样表现出类似的信号峰,不过后两者的峰强度要较前者弱得多。 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 催化剂样品(粉末)在400~600 nm 范围内的信号峰最弱。一般认为,荧光信号越强,电子-空穴对的复合几率越高,光催化活性就相应越低^[15]。从图4可以看出,催化剂的活性次序是: $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 催化剂活性最强,CNI 催化剂活性次之,CN 催化剂的活性最低。这与实验测得的光解水产氢活性顺序是一致的。

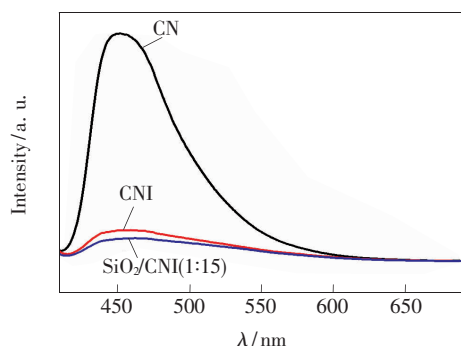


图4 催化剂的光致发光光谱(315 nm 激发波长)

Fig. 4 Photoluminescence (PL) spectra of catalyst samples recorded at room temperature with the excitation wavelength of 315 nm

3.5 紫外-可见漫反射分析

图5是催化剂的紫外-可见漫反射光谱。与纯CN、纯CNI对比,催化剂 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 在200~600 nm 区域内对光的吸收能力更强,催化剂

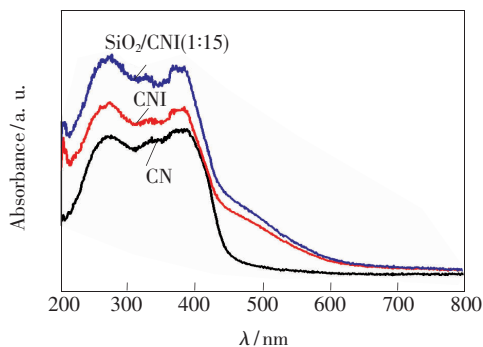


图5 催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of catalyst samples

对光吸收能力顺序为 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15) > \text{CNI} > \text{CN}$ 。并且, $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 的吸收带边沿向长波方向移动较为明显。因此催化剂的光催化活性顺序为 $\text{SiO}_2/\text{CNI} > \text{CNI} > \text{CN}$,这与实验测得的催化剂光解水产氢活性顺序相吻合。

3.6 催化剂光解水产氢活性

图6表示了 SiO_2/CNI 系列光催化剂样品在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下的光解水产氢速率。与纯CNI产氢活性相比,由于 SiO_2 的负载,使 SiO_2/CNI 系列样品的产氢速率皆得到明显的提高。此外,还发现 SiO_2/CNI 的光催化性能与 SiO_2 和CNI质量比密切相关,当 SiO_2 与CNI质量比为1:15时, SiO_2/CNI 光解水产氢活性最高,如图6所示。这充分体现了复合之后的光催化剂的优越性,并且进一步验证了上述光谱表征的结论。

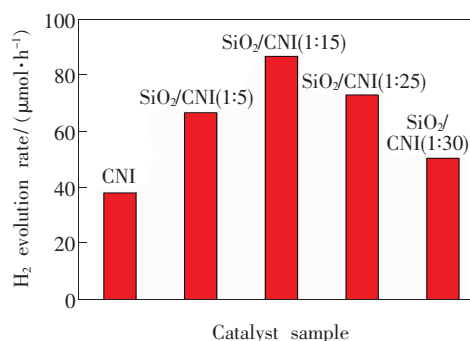


图6 不同催化剂的产氢活性

Fig. 6 Activity of hydrogen production with different catalyst samples

4 结 论

以二氰二胺和碘化氨为前驱体,采用水浴-焙烧方法首次制备了CNI与 SiO_2 不同质量比的 SiO_2/CNI 复合光催化剂。与CNI相比, CNI/SiO_2 复合光催化剂具有更高的活性。当 SiO_2 与CNI的质量比为1:15时, SiO_2/CNI 催化剂样品的光解水产氢活性最高,其光解水产氢速率为88.6 $\mu\text{mol}/\text{h}$ 。 $\text{SiO}_2/\text{CNI}(1:15)$ 样品之所以具有高活性主要归因于:适量的 SiO_2 与CNI复合可以使光生电子-空穴对的复合得到显著地抑制,使光生电子-空穴对分离效率得到了提高,进而提高了催化剂 SiO_2 与CNI的光催化活性; SiO_2 与CNI复合使得 SiO_2/CNI 对可见光(200~600 nm)吸收能力增强,且其吸收带边向长波方向移动。

参 考 文 献:

- [1] 黄娟茹,李明伟,崔忠. 光催化剂掺杂改性的研究进展 [J]. 工业催化, 2007, 15(1):1-7.
HUANG J R, LI M W, CUI Z. Advances in doping of titania photocatalytic catalysts [J]. *Ind. Catal.*, 2007, 15(1):1-7. (in Chinese)
- [2] HERMAN J M, DISDIER J, PICHAT P, *et al.*. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2-4-D) and of benzofuran [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, 17:15-19.
- [3] 桂明生,王鹏飞,袁东,等. Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性 [J]. 无机化学学报, 2013, 29(10):2057-2064.
GUI M S, WANG P F, YUAN D, *et al.*. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite photocatalysts [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2013, 29(10):2057-2064. (in Chinese).
- [4] 田海锋,宋立民. g-C₃N₄ 光催化剂研究进展 [J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(6):55-59.
TIAN H F, SONG L M. Recent advances of g-C₃N₄ visible light photocatalysts [J]. *J. Tianjin Polytech. Univ.*, 2012, 31(6):55-59. (in Chinese)
- [5] ZHANG Y, MORI T, YE J, *et al.*. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(18):6294-6295.
- [6] LIU G, NIU P, SUN C, *et al.*. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(33):11642-11648.
- [7] WANG Y, DI Y, ANTONIETTI M, *et al.*. Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(18):5119-5121.
- [8] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2010, 26(6):3894-3901.
- [9] LIN Z, WANG X. Nanostructure engineering and doping of conjugated carbon nitride semiconductors for hydrogen photo-synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(6):1735-1738.
- [10] 杨毅,王起伟,王连军. 纳米 TiO₂/SiO₂ 复合颗粒催化性能研究 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4):9-13.
YANG Y, WANG Q W, WANG L J, *et al.*. Catalysis of nanometer TiO₂/SiO₂ composite [J]. *Environment. Sci. Technol.*, 2009, 32(4):9-13. (in Chinese)
- [11] WANG X X, WANG S S, HU W D, *et al.*. Synthesis and photocatalytic activity of SiO₂/g-C₃N₄ composite photocatalyst [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 115(2):53-56.
- [12] FINA F, CALLEAR S K, CANINS G M, *et al.*. Structural investigation of graphitic carbon nitride *via* XRD and neutron diffraction [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27:2612-2618.
- [13] CUI Y M, JIA Q F, LI H Q, *et al.*. Photocatalytic activities of Bi₂S₃/BiOBr nanocomposites synthesized by a facile hydrothermal process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 290:233-239.
- [14] 郝青峰,刘向阳,崔玉民,等. MoO₃/TiO₂ 复合催化剂的制备及光活性 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(12):2601-2606.
JIA Q F, LIU X Y, CUI Y M, *et al.*. Preparation and photoactivity of MoO₃/TiO₂ composite catalysts [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2013, 42(12):2601-2606. (in Chinese)
- [15] LI H Q, CUI Y M, HONG W S. High photocatalytic performance of BiOI/Bi₂WO₆ toward toluene and reactive brilliant red [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 264:581-588.



崔玉民(1963 -),男,安徽亳州人,教授,1990年于延边大学获得硕士学位,主要从事光催化方面的研究。
E-mail: cymh@126.com