

ZnO-BiOI 复合催化剂的制备及其光催化降解联苯胺性能研究

张晶晶¹, 杨竹苇¹, 王林山^{1*}, 晁雷²

(1. 东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:以 ZnO、Bi(NO₃)₃·5H₂O、KI 为原料, 聚乙二醇 400 为溶剂, 利用溶剂热法制备了 ZnO-BiOI 复合催化剂。通过 XRD、SEM、EDX、BET 和 DRS 对产物的结构、形貌、元素组成、比表面积及光学性质进行了表征。以联苯胺水溶液为降解对象, 对复合催化剂的光催化性能及循环利用性能进行了研究。结果表明, 制备过程中, 当 ZnO 与 Bi(NO₃)₃·5H₂O 的质量比为 3:100 时, ZnO-BiOI 复合催化剂为纳米微球状且结构均匀, 平均粒径为 2~3 μm; 可见光照反应 40 min 时, 联苯胺的降解率可达到 90% 以上, 具有较高的光催化活性, 这可归因于该样品的高结晶度、大比表面积与窄禁带宽度。循环使用 3 次后, 联苯胺的降解率仍为 75%, 且降解过程符合一级动力学特征。

关键词: ZnO-BiOI; 复合催化剂; 光催化; 联苯胺

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0169-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.035

Preparation of ZnO-BiOI composite catalysts and research on their performance in photocatalytic degradation of benzidine

ZHANG Jing-jing¹, YANG Zhu-wei¹, WANG Lin-shan^{1*}, CHAO Lei²

(1. College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: ZnO-BiOI composite catalysts are prepared via solvothermal method by using ZnO, Bi(NO₃)₃·5H₂O and KI as raw materials, and polyethylene glycol 400 as solvent. The structure, morphology, elemental composition, specific surface area and optical properties of the samples are respectively studied by XRD, SEM, EDX, BET and DRS. The photocatalytic performance and recycling performance of the samples are evaluated by taking benzidine solution as degradation target. It is found that the as-prepared composite catalysts are nano-spheres, uniform in structure, with an average particle size of 2-3 μm when the mass ratio of raw materials is $m(\text{ZnO}) : m(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 3 : 100$ during the preparation of catalysts. After exposed to visible light for 40 min, the degradation efficiency of benzidine over ZnO-BiOI composite catalysts can exceed 90%. It verifies that the catalysts possess a higher photocatalytic activity, which can be attributed to their high crystallinity, large specific surface area and low band gap energy. After the composite catalysts has been used continuously for 3 cycles, the degradation efficiency of benzidine over them can still reach 75%. The degradation process conforms to the first-order kinetics.

Key words: ZnO-BiOI; composite catalysts; photocatalytic; benzidine

随着工业化进程的推进, 水体中污染物来源甚广, 染料及染料中间体是废水的最主要来源^[1]。联苯胺是重要的二胺化合物, 广泛应用于酸性染料的合成, 是常见的污染物之一, 且属于强烈致癌物, 多国已将其列入“水中优先控制污染物黑名单”, 因此, 对联苯胺污水进行处理刻不容缓。传统的物理方法是将联苯胺从一相转移到另一相, 不能使其得到彻底分解。传统的化学方法虽然将其分解且无害化, 但高额的成本及较低的去除率限制其推广。为此联苯胺污水的处理得到了广泛研究^[2-4], 如吸附法^[2]、微生物降解法^[3]、高级氧化法^[4]。半导体光催化技术是处理有机废水的新技术, 能使大多数有

机物完全氧化分解, 具有极好的发展前景。

半导体光催化技术是一种高效率、低毒性、低能耗且绿色环保的污水处理技术^[5-6]。ZnO 是一种性能优异的直接带隙半导体, 具有较高的热稳定性和化学稳定性, 具有价格低廉、可塑性好、量子效应高等一系列优势, 引起人们的广泛关注^[7-8]。但 ZnO 较大的禁带宽度限制了其在光催化领域的发展。BiOI 属于间接带隙半导体, 其特殊的层状结构和合适的禁带宽度, 显示出优异的可见光光催化性能, 成为光催化领域的新星^[9-10]。但是 BiOI 的光生电子和空穴极易复合, 导致其没有得到充分利用。为了使这 2 种半导体的优势得到运用, ZnO 与 BiOI 的复

收稿日期: 2019-08-24; 修回日期: 2020-04-19

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601)

作者简介: 张晶晶(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机材料, 1336055897@qq.com; 王林山(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为无机材料, 通讯联系人, lswang@mail.neu.edu.cn。

合得到广泛关注^[11-13]。

聚乙二醇 400 是良好的稳定剂和分散剂,作为生物醇在无机合成领域具有良好的结构诱导效应。聚乙二醇 400 的均相催化效果远优于其他的常规有机溶剂,如甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、聚乙烯吡咯烷酮等。笔者以聚乙二醇 400 为溶剂,利用溶剂热法制备了 ZnO-BiOI 复合催化剂,以联苯胺为待降解物,考察了不同 ZnO 质量分数对复合催化剂的结构、形貌、元素组成、比表面积、光学性质及催化活性产生的影响。

1 实验部分

1.1 ZnO-BiOI 的制备

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、ZnO、KI、联苯胺、聚乙二醇 400、丙酮和乙醇均为市售分析级,国药集团化学试剂有限公司(中国沈阳)生产。首先将 0.258 g ZnO 分散到 10 mL 聚乙二醇 400 溶液中形成悬浮液,然后将 $X \text{ g}$ (ZnO 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量比分别为 3:100, 15:100, 30:100) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $Y \text{ g}$ (I 元素与 Bi 元素的摩尔比为 1:1) KI 分别溶解在 7 mL 和 6 mL 的聚乙二醇 400 水溶液中,并将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 KI 溶液缓慢并连续滴入上述 ZnO 悬浮液中。在特氟隆内衬的反应釜中于 100℃ 下搅拌 3 h,随后在室温下静置 1 h,进行高速离心以分离产物,产物分别用无水乙醇和去离子水洗涤,80℃ 下干燥 12 h,研磨后收集样品,分别记为 ZB-1、ZB-2、ZB-3。在不使用 ZnO 的情况下, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量为 1.72 g, KI 的用量为 0.59 g,用相同步骤可得到 BiOI。

1.2 光催化实验

将 30 mg 样品分散于 100 mL 的 25 mg/L 的联苯胺水溶液中,以 150 r/min 的速率在黑暗条件下磁力搅拌 50 min,使得催化剂与待降解物达到吸附-解吸平衡。用移液管取 3 mL 混合溶液,以 10 000 r/min 的速率离心后,用紫外-可见分光光度计测定上层清液在 280 nm 处的吸光度,根据朗伯-比尔定律得到此时联苯胺的质量浓度 C_0 ,随后进行可见光光催化降解反应,光源由 140 W 的氙提供,每 5 min 取 3 mL 混合溶液,采用相同步骤得到不同时刻下联苯胺的质量浓度 C_t ,从而求得联苯胺的降解率:

$$\text{降解率} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

式中: C_0 为联苯胺初始质量浓度,mg/L; C_t 为光照时间 t 时的联苯胺质量浓度,mg/L。

1.3 性能表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro 型,荷兰 PANalytical 公司生产)检测制得样品的物相组成和晶体结构,选用 Cu 靶 K_α 射线源,在 20~90° 范围内连续扫描。利用扫描电子显微镜(SEM, Ultra Plus 型,德国 Carl Zeiss AG 公司生产)观察样品的微观结构和形貌,样品通过胶碳带沉积在样品架上,喷金后进行测试。利用能谱分析仪(EDX, ISIS-300 型,英国 Oxford 公司生产)检测样品某区域的元素组成。利用紫外-可见近红外分光光度计(DRS, Lambda 650S 型,英国 PerkinElmer 公司生产)测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱。利用紫外-可见分光光度计(TU-1900 型,中国普析通用仪器有限责任公司生产)测定联苯胺溶液的吸光度。利用物理吸附分析仪(BET, ASAP 2020 HD 88 型,美国 Micromeritics 公司生产)分析样品的比表面积及孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

ZnO、BiOI 和 ZnO-BiOI 复合催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,ZnO 和 BiOI 的衍射峰都很尖锐且强烈,表明其具有高结晶度,没有观察到杂质峰,证实 2 种物质的纯度较高。样品 ZB-1 表现出纤锌矿结构的 ZnO(JCPDS 卡号 36-1451)和四方相结构的 BiOI(JCPDS 卡号 10-0045)共存,可以看出 4 组四方相 BiOI 和六方相 ZnO 的特征峰。该样品的 XRD 图中不存在显著杂质峰,表明合成的 ZnO-BiOI 复合催化剂中不存在 Bi 或 I 相关的杂质。该样品的衍射图在 2θ 为 29.7、31.7、45.5、55.3° 处出现较为明显的吸收峰,分别对应于碘氧化铋的(012)、(110)、(020)、(122)晶面。在 2θ 为 31.7、36.2、47.5、67.9° 处出现的吸收峰分别对应于氧化锌的(100)、(101)、(102)、(112)晶面。样品 ZB-2 中 BiOI 的衍射峰强度明显降低,样品 ZB-3 几乎未检测到 BiOI 的特征衍射峰。随着制备复合催化剂中 ZnO 所占比重越多,所制得的 ZnO-BiOI 复合催化剂的衍射图中 BiOI 的特征峰越弱,这是由于 BiOI 晶体生长会受到大量 ZnO 的抑制,从而削弱了其特征峰强度^[11]。所有复合催化剂中 ZnO 的衍射峰均不具有尖锐且强烈的特征,是因为复合催化剂表面的 ZnO 质量分数较少且自身的高分散度而使得自身的特征峰强度不明显。

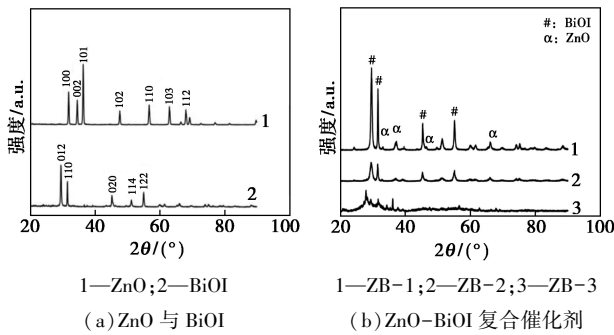


图1 ZnO、BiOI 和 ZnO-BiOI 复合催化剂的 XRD 图谱

2.2 形貌分析

ZnO、BiOI、ZB-1、ZB-2、ZB-3 的扫描电镜图和 ZB-1 的局部成分分析如图 2 所示。

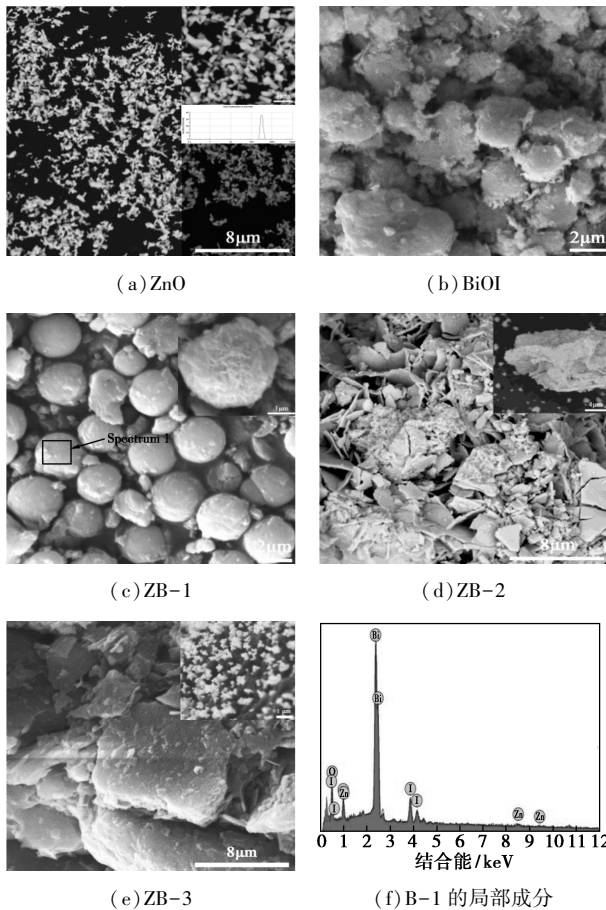


图2 ZnO、BiOI、ZB-1、ZB-2、ZB-3 的扫描电镜图和 ZB-1 的局部成分分析

从图 2 中可以看出, ZnO 是长度约为 300 nm 的纳米棒, 形貌的规则性好且大小尺寸均一, 具有较好的分散性。利用激光粒径测试仪 (Nano ZS90 型, 英国 Malvern 公司生产) 测定 ZnO 的粒度分布, 将 10 mg 的 ZnO 分散在 1 000 mL 的水溶液中, 直接从悬浮液中取适量样品进行测定, 测得其平均粒径为

324.5 nm, 与扫描电镜图结果相符。BiOI 为不规则块状体, 主要由 BiOI 初级微晶及纳米片共同堆积而成。对于 ZnO-BiOI 复合催化剂, ZB-1 为由大量初级针状微晶组成的直径在 2~3 μm 的微球。ZB-2 与 ZB-3 均为不规则层状纳米片, 表现为 BiOI 层状纳米片上负载有 ZnO 纳米棒。ZB-1 的形貌明显不同于其余两者, 且与 BiOI 的形貌也存在一定差异, 这是因为微量 ZnO 可对 BiOI 初级微晶的形成及微球状聚集产生诱导效应。在 ZB-1 样品表面随机选择了一个微区并进行元素分析, 结果显示, 微区 1 中 Zn 元素的质量分数和原子质量分数分别为 4% 和 5%, 证明了 ZB-1 中 ZnO 的存在, 且 Zn 元素的实际质量分数与理论值接近。

2.3 UV-Vis 漫反射光谱分析

ZnO、BiOI、ZB-1、ZB-2、ZB-3 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图及禁带宽度分析图如图 3 所示。

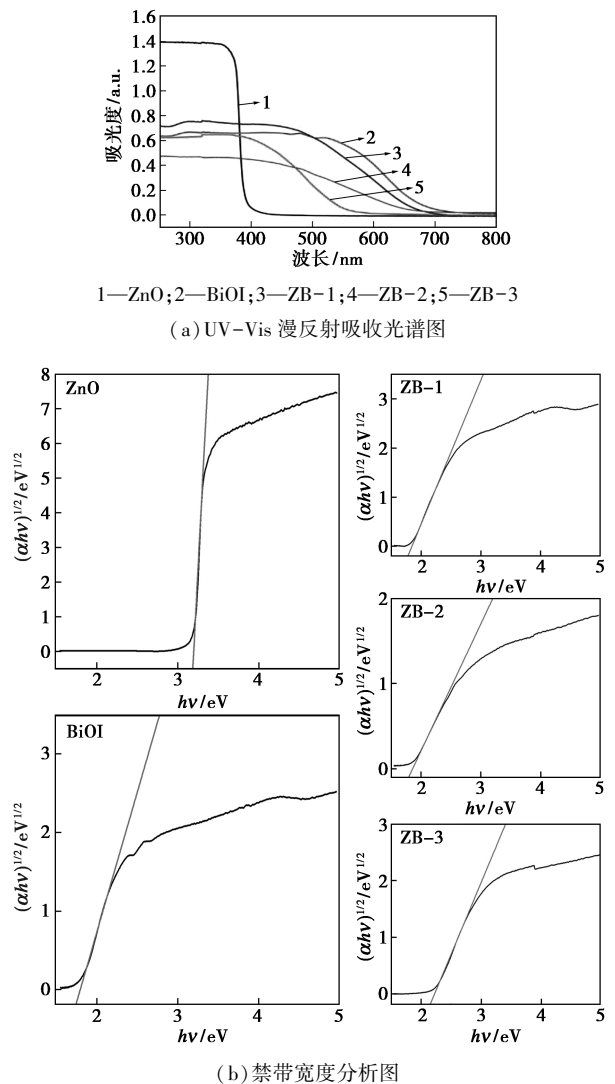
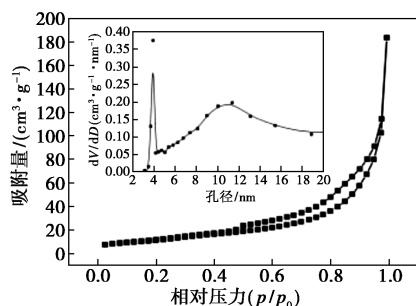


图3 UV-Vis 漫反射吸收光谱图及禁带宽度分析图

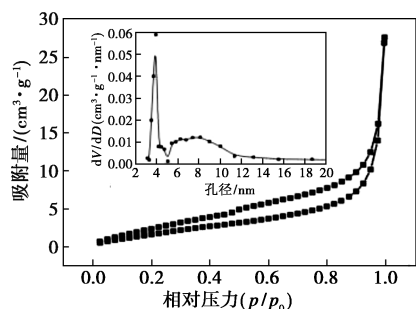
从图 3 中可以看出,纯 ZnO 的最大吸收波长为 400 nm,纯 BiOI 在可见光范围内具有很强的吸光度,最大吸收波长为 750 nm,所有 ZnO-BiOI 复合催化剂在可见光范围内具有显著的吸光度,ZB-1、ZB-2、ZB-3 的光谱响应最大波长分别在 700、650、550 nm。根据 $(\alpha h\nu)^{1/2}-(h\nu)$ 图可看出,BiOI 的禁带宽度为 1.81 eV,ZnO 的禁带宽度为 3.19 eV,比文献[14]中的数值要低,这是由于文献中纳米级 ZnO 存在量子化效应。量子化效应会导致其导带和价带变为分离的能级,禁带宽度变大。对于 ZB-1、ZB-2、ZB-3,随着 ZnO 质量分数的增加,复合催化剂的禁带宽度逐渐增大。

2.4 比表面积及孔径分析

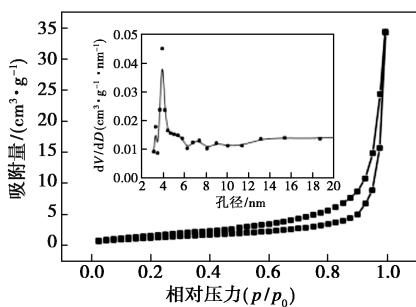
ZnO-BiOI 复合催化剂的氮气吸附-解吸曲线和孔径分布如图 4 所示。



(a) ZB-1



(b) ZB-2



(c) ZB-3

图 4 ZnO-BiOI 复合催化剂的氮气吸附-解吸曲线和孔径分布曲线

结合图 4 并根据 BDDT (Brunauer, Deming,

Deming and Teller) 分类,样品 ZB-1 的氮气吸附-解吸曲线为 IV 型等温线,在相对压力 0.5~1 之间存在 1 个明显的 H3 型滞后回环,表明该样品存在介孔结构,介孔结构的形成可归因于 BiOI 初级微晶的聚集^[15]。通过孔径分布曲线可知,ZB-1 的最可几孔径为 3.932 nm,孔体积为 0.289 cm³/g。样品 ZB-2 与 ZB-3 的氮气吸附-解吸曲线也属于 IV 型等温线,但等温线线形区别于样品 ZB-1。样品 ZB-2 与 ZB-3 的最可几孔径分别为 3.929、3.933 nm,与 ZB-1 相比变化不大,说明 ZnO-BiOI 复合催化剂中介孔的形成主要归因于 BiOI 初级微晶的聚集。测得的孔体积(分别为 0.052 cm³/g 和 0.039 cm³/g)、比表面积与 ZB-1 相比明显减小。这是因为随着 ZnO 质量分数的增加,越来越多的 ZnO 分散在 BiOI 晶体表面或内部,使得部分介孔被覆盖或填充,导致孔数量及孔体积的下降,造成比表面积减小。通过孔径分布曲线可看出,ZB-1 的孔径在 11~20 nm 处具有明显分布,随着 ZnO 质量分数的增加,ZB-2 与 ZB-3 在此范围内的孔径明显减小,证实 ZnO 填充或覆盖了部分较大介孔。同时因 ZnO 质量分数增加而导致 BiOI 初级微晶数量减少,由微晶聚集所产生的介孔数量减少,导致比表面积降低。

2.5 光催化性能

ZnO-BiOI 复合催化剂的光催化性能如图 5 所示。

由图 5(a)中可以看出,联苯胺最大吸收波长为 280 nm,并且随着时间的延长,联苯胺溶液的吸光度越低。从图 5(b)中可以看出,样品 ZB-1 具有较佳的光催化活性,光照反应 40 min,联苯胺的降解率可达到 90%以上。样品 ZB-2 与 ZB-3 的光催化性能明显劣于 ZB-1:一方面是因为样品 ZB-1 具有较高的比表面积,使自身具有较多的活性位点和活性吸附点;另一方面是因为样品 ZB-1 具有最窄的禁带宽度,使自身更容易产生光生电子-空穴对。由图 5(c)中可看出,该降解过程符合一级动力学特征,样品 ZB-1 具有最高的降解速率,且为样品 ZB-3 的 3.7 倍。为了评价样品 ZB-1 的循环利用性能,在相同试验参数下,对其进行了 3 次重复试验,实验结果如图 5(d)所示。每次测试完成之后,用丙酮浸泡样品 1 h,然后用去离子水冲洗,最后置于 80℃ 的烘箱中烘干待用。样品 ZB-1 在循环使用 3 次时,光照反应 40 min,联苯胺的降解率为 75%,具有较佳的光催化活性及稳定性。光催化降解联苯胺的实验中,ZnO 在可见光照射下反应 40 min 后,联苯胺的降解

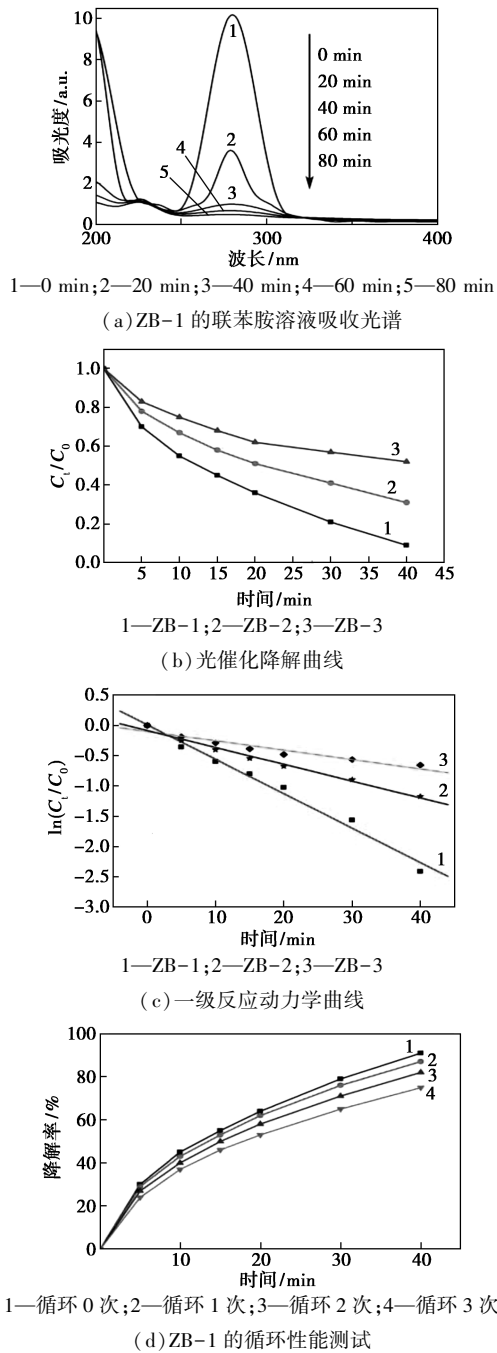


图 5 ZnO-BiOI 复合催化剂的光催化性能

率为 0%，这是因为 ZnO 在可见光范围内几乎不具有光催化活性，BiOI 的联苯胺降解率为 33%。ZnO、BiOI 和 ZnO-BiOI 复合催化剂的性能见表 1。

表 1 ZnO、BiOI 和 ZnO-BiOI 复合催化剂的性能

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	禁带宽度/ eV	40 min 时的 降解率/%	$K \times 10^{-2}/$ min^{-1}
ZnO	4.123	3.19	0	0
BiOI	23.589	1.81	33	1.179
ZB-1	44.067	1.84	91	5.676
ZB-2	7.971	1.87	69	2.776
ZB-3	5.645	2.22	49	1.542

2.6 光催化机理

制备的 ZnO-BiOI 复合催化剂中，ZnO 是 n 型半导体，BiOI 是 p 型半导体。n 型 ZnO 和 p 型 BiOI 相互接触并且在它们之间形成一个电场模型，在光能作用下，BiOI 吸收光能并产生自由电子，由于能级差，BiOI 导带上的电子会转移到 ZnO 的导带上，而空穴则留在 BiOI 的价带上。此外，内部静电场可以促进光生载流子的迁移，因此抑制了光生电子-空穴对的重组而促进了其被有效分离，所以 ZnO-BiOI 复合催化剂具有较好的光催化性能。当 ZnO-BiOI 复合催化剂光催化降解联苯胺水溶液时，复合催化剂表面吸附 H_2O 和 O_2 ，反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和超氧自由基 O_2^- ，自由基与联苯胺相互作用会发生氧化反应和苯环开环反应，从而达到去除的效果。基于 ZnO-BiOI 光催化剂光生载流子的分离和转移的光催化机理如图 6 所示。

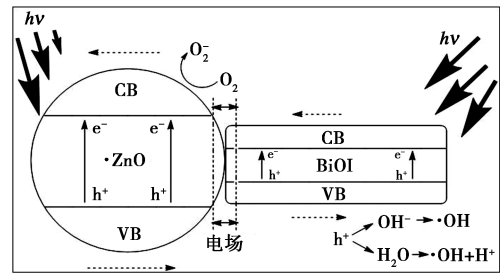


图 6 基于 ZnO-BiOI 光催化剂光生载流子的分离和转移的光催化机理

3 结论

通过溶剂热法制备了 ZnO-BiOI 复合催化剂。当原料 ZnO 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 3:100，制备的复合催化剂为粒径约 2~3 μm 的微球，比表面积可达 44.067 m^2/g ，禁带宽度仅为 1.84 eV。实验证明在可见光照射下，样品 ZB-1 光催化降解联苯胺性能最佳，光照反应 40 min，联苯胺的降解率可达到 90% 以上；在循环使用 3 次后，联苯胺的降解率为 75%，具有较佳的光催化活性及优良的稳定性。联苯胺的降解过程符合一级动力学特征，最大降解速率常数为 $5.676 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。

参考文献

[1] Şolpan D, Güven O. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4-5): 549-558.

[2] Adib M R M, Attahirah M H M N, Amirza A R M. Phosphoric acid activation of sugarcane bagasse for removal of o-toluidine and benzi-

- dine [C]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, United Kingdom: IOP, 2018, 140: 1–8.
- [3] Alshehri A N Z. Employment of microbial fuel cell technology to biodegrade naphthalene and benzidine for bioelectricity generation [J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2015, 4(1): 134–149.
- [4] Gao J Z, Gai K, Yang W, *et al.* Plasma induced degradation of benzidine in aqueous solution [J]. Plasma Science and Technology, 2003, 5(5): 1983–1986.
- [5] Kisch H. Semiconductor Photocatalysis for chemoselective radical coupling reactions [J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(4): 1002–1010.
- [6] Zhang L P, Jaroniec M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications [J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 2–17.
- [7] Ahmadi K, Ziabari A A, Mirabbaszadeh K, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications [J]. Bulletin of Materials Science, 2015, 38(3): 617–623.
- [8] Li W, Wang G J, Feng Y M, *et al.* Efficient photocatalytic performance enhancement in Co-doped ZnO nanowires coupled with CuS nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 154–164.
- [9] He T T, Wu D Y, Tan Y B. Fabrication of BiOI/BiVO₄ heterojunction with efficient visible-light-induced photocatalytic activity [J]. Materials Letters, 2016, 165: 227–230.
- [10] Zhou C C, Cao J, Lin H L, *et al.* Controllable synthesis and photocatalytic activity of Ag/BiOI based on the morphology effect of BiOI substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 272: 213–220.
- [11] Jiang J, Zhang X, Sun P B, *et al.* ZnO/BiOI heterostructures: Photo-induced charge-transfer property and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(42): 20555–20564.
- [12] Jiang J J, Wang H T, Chen X D, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of phenol and photogenerated charges transfer property over BiOI-loaded ZnO composites [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2017, 494: 130–138.
- [13] Jiang J J, Zhao P, Shi L Q, *et al.* Insights into the interface effect in Pt@BiOI/ZnO ternary hybrid composite for efficient photodegradation of phenol and photogenerated charge transfer properties [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 518: 102–110.
- [14] Guo K Y, Chen X H, Han J H, *et al.* Synthesis of ZnO/Cu₂S core/shell nanorods and their enhanced photoelectric performance [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 72(1): 92–99.
- [15] Long Y, Wang Y, Zhang D, *et al.* Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 481: 47–56. ■

(上接第 168 页)

- [7] Evans S D, Ulman A. Surface potential studies of alky-thiol monolayers absorbed on gold [J]. A Chem Phys Lett, 1990, 170: 462–466.
- [8] Patel K R, Tang H, Grever W E, *et al.* Evaluation of polymer and self-assembled monolayer-coated silicone surfaces to reduce neural cell growth [J]. Biomaterials, 2006, 27: 1519–152.
- [9] 齐宁, 何利敏, 李柏杨, 等. 十八烷基三氯硅烷自组装抑水石英砂的制备与性能评价 [J]. 油田化学, 2016, 33(3): 445–440.
- [10] 曲占庆, 何利敏, 王冰, 等. 支撑剂表面疏水处理方法的研究 [J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(1): 90–96.
- [11] 何利敏. 抑水型石英砂制备方法及其抑水性能研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2014.
- [12] 贾东辉. 脂肪类表面活性剂在固/液界面的吸附研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2011.
- [13] Davidovits J V, Pho V, Silberzan R, *et al.* Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica an atomic force microscopy study [J]. Surface Science, 1996, 352–354: 369–373.
- [14] Goldmann M, Davidovits J V, Silberzan P. Kinetics of self-assembled silane monolayers at various temperatures evidence of 2D Foamfoam [J]. Thin Solid Films, 1998, 327–329(none): 166–171.
- [15] Carraro C, Yauw O W, Sung M M, *et al.* Observation of three growth mechanisms in self-assembled monolayers [J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 4441–4445.
- [16] Sieval A B, Opitz R, Maas H P A, *et al.* Monolayers of 1-alkynes on the H-terminated Si (100) surface [J]. Langmuir, 2000, 16: 10359–10368.
- [17] Tillman N, Ulman A, Schildkraut J S, *et al.* Incorporation of phenoxy groups in self-assembled monolayers of trichlorosilane derivatives, effects on film thickness, wettability, and molecular orientation [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6136–6144.
- [18] 中国石油天然气总公司. SY/T 6302—1997 压裂支撑剂充填层短期导流能力评价推荐方法 [S]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 1–18.
- [19] 金智荣, 郭建春, 赵金洲, 等. 复杂条件下支撑剂导流能力试验研究与分析 [J]. 石油天然气学报, 2007, 29(3): 284–287.
- [20] 袁文义, 谢建利, 尹淑丽, 等. 段塞导致的混合支撑剂导流能力评价 [J]. 断块油气田, 2009, 16(6): 121–122.
- [21] 国家发展和改革委员会. SY/T 5108—2006 压裂支撑剂性能指标及测试推荐方法 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 1–23.
- [22] 周文高, 胡永全, 赵金洲, 等. 控制压裂缝高技术研究及影响因素分析 [J]. 断块油气田, 2006, (4): 35–38.
- [23] 郑铎, 宋金波, 许霞, 等. FS-RPM 相渗调节剂在控水防砂中的研究与应用 [J]. 石油天然气学报, 2012, 34(5): 139–142.
- [24] 张毅, 周志齐. 压裂用陶粒支撑剂短期导流能力试验研究 [J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 2000, (5): 39–41.
- [25] 金智荣, 刘太平, 顾克忠, 等. 透油阻水支撑剂在近水层有层压裂中的应用 [J]. 断块油气田, 2006, (19): 93–95. ■