

# 硅藻泥/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化涂料的制备及净化 NO 性能研究

季雨晴<sup>1</sup>, 傅敏<sup>1,2\*</sup>, 杨凌<sup>1</sup>, 任秋燕<sup>1</sup>

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067; 2. 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067)

**摘要:**以具有优异光催化性能的 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料为光催化活性组分, 硅藻泥为涂料主要成分, 将两者物理复合形成具有高效光催化性能的硅藻泥涂料。利用 XRD, SEM, PL, BET, FT-IR 等表征手段对复合前后的样品进行分析, 根据涂料附着力和耐水性等各项国标对涂料的性能进行测试, 并以 NO 为目标物对其光催化活性进行评价。结果表明, 相比 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和纯硅藻泥, TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 硅藻泥复合光催化剂具有更高的光催化活性, 对 NO 的净化效率提高明显。其中硅藻泥与光催化材料 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 质量比为 1:1、混合搅拌时间为 2 h、烘干温度为 60℃ 时, 光催化硅藻泥涂料对 NO 的净化效率最高可达 71%。

**关键词:**光催化; 涂料; TiO<sub>2</sub>; NO

**中图分类号:** TQ630

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)02-0172-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.033

## Preparation of diatom mud/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic coatings and its purification performance to NO

Ji Yu-qing<sup>1</sup>, Fu Min<sup>1,2\*</sup>, Yang Ling<sup>1</sup>, Ren Qiu-yan<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Chongqing Key Laboratory of New Materials for Catalysis and Environment, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** A kind of diatom mud coatings with high efficiency photocatalytic properties is physically composed by using TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite material with excellent photocatalytic properties as photocatalytic active component and diatom mud as main component. XRD, SEM, PL, BET, FT-IR and other characterization methods are employed to analyze the samples before and after composite. Performance of the coatings is tested according to China's various national standards such as adhesion and water resistance of coatings, and the photocatalytic activity is evaluated with NO as the target substance. Results show that compared with TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or pure diatom mud, diatom mud/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst shows higher photocatalytic activity and significant higher purification efficiency to NO. The diatom mud/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst exhibits a maximum purification efficiency of 71% for NO when the mass ratio of diatom mud and TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is 1:1, the mixing process spends 2 h and it has been dried at 60℃.

**Key words:** photocatalytic; coatings; TiO<sub>2</sub>; NO

据统计,人们全天有 80% 的时间是在室内度过<sup>[1]</sup>,相比室外污染物,室内污染物对人类的健康有更明显的影响。因此,室内环境中的污染物也逐渐受到人们的重视。

室内污染物主要有甲醛、甲苯、氮氧化物及可挥发性有机物等。关于甲醛对人类的危害及预防措施人们都有较详细的了解,但对于室内氮氧化物处理的相关研究目前还较少。氮氧化物对人类身体的危害是逐渐累积的,其造成的影响隐蔽而持久,因此氮氧化物被称为“隐形杀手”<sup>[2]</sup>。目前,氮氧化物的去除方法主要有物理吸附法<sup>[3]</sup>、催化还原法<sup>[4]</sup>以及光

催化<sup>[5]</sup>。催化还原法较为普遍,但对于室内的氮氧化物去除具有一定的局限性。物理吸附法虽简单快捷,但有吸附剂易饱和、脱附造成二次污染等缺点。

光催化涂料是将光催化材料负载到涂料上,利用涂料的吸附功能将吸附的污染物催化成无害的物质,既解决了吸附剂易饱和的缺点,也提高了污染物的净化效率。硅藻泥涂料是由硅藻土、无机胶凝材料和其他助剂混合制备而成<sup>[6]</sup>,其中作为主要功能性填料的硅藻土主要成分是 SiO<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>。TiO<sub>2</sub> 作为优良的光催化剂具有稳定性强、无毒、催化效率高等优点,但由于其带隙较大,只对紫外光有

收稿日期:2020-03-18;修回日期:2020-12-17

基金项目:重庆市高校优秀成果转化资助项目(KJZH17122);重庆市教委科学技术研究计划重大项目(KJZD-M201800801)

作者简介:季雨晴(1996-),女,硕士研究生,研究方向为大气污染控制, jiyq0514@126.com;傅敏(1963-),男,博士,教授,研究方向为环境催化理论及应用,通讯联系人, fumin1022@126.com。

响应,在太阳光照射下的光催化效率较低,在应用当中具有一定的局限性<sup>[8]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是一种窄带半导体,具有可见光响应、来源丰富、工艺简单、无毒等优点,成为光催化领域的另一热门材料<sup>[9]</sup>。研究者发现将两者复合可以扩大TiO<sub>2</sub>可见光响应范围,并且TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光催化活性相较纯TiO<sub>2</sub>和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>都有了提高<sup>[10]</sup>。

笔者以TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为光催化活性组分、硅藻泥为涂料主要成分,制成了具有优异光催化活性的涂料。以NO为目标反应物,研究了涂料的制备方法以及制备条件对可见光催化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

三聚氰胺(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>),分析纯,成都科隆化学品有限公司生产;偏钛酸(H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>),分析纯,山东西亚化学工业有限公司生产;必然美硅藻泥涂料,黑龙江省承天再生资源综合利用有限公司生产;实验用水为去离子水。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化材料制备

取5 g偏钛酸与10 g三聚氰胺于坩埚中,加入30 mL去离子水,将原料混合均匀后放入超声波清洗器中超声30 min,于60℃烘箱内烘干后放入马弗炉中煅烧,煅烧温度为550℃<sup>[11]</sup>,煅烧时间为4 h,升温速率为10℃/min。冷却至室温后取出,研磨干燥备用。命名为TiCN。

### 1.3 光催化硅藻泥的制备

将硅藻泥与TiCN按一定质量比放入烧杯中,加入30 mL去离子水,将原料混合均匀后放入超声波清洗器中超声30 min,再机械搅拌一定时间,放入一定温度烘箱内烘干,得到光催化硅藻泥涂料粉末。

### 1.4 样品表征及仪器

通过具有Cu靶的Bruker D8型X射线衍射仪(XRD)检查合成的光催化剂的晶相和结晶度。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,岛津,日本)表征复合材料表面上的化学键。利用JEOL JSM-7000F扫描电子显微镜(SEM)检查样品的微观结构和形貌。利用光致发光光谱(PL,日立F-7000,日本)探测样品的电子-空穴对的复合率。利用N<sub>2</sub>吸附-脱附分析(BET-BJH)检测样品的孔径分布。Model 42i型NO<sub>x</sub>分析仪,美国Thermo公司生产。

### 1.5 光催化活性评价

在室温环境下采用连续流动反应器检测反应器中微克级别NO的浓度对催化剂的光催化性能进行

评价,评价装置如图1所示。分别在2个直径为12 cm的玻璃培养皿中加入0.10 g样品和10 mL去离子水,超声分散5 min,60℃下烘干。控制标准空气流速为2.4 L/min,NO标准气体(质量浓度为100 mg/m<sup>3</sup>)流速为16.5 mL/min,混合后气体中NO质量浓度约为550 μg/m<sup>3</sup>,通入光催化反应器中,反应器出口接NO<sub>x</sub>分析仪(42i-TL, Thermo Scientific)。将玻璃培养皿中的样品烘干后放入5.4 L长方体(30 cm×15 cm×12 cm)光催化反应器中,并盖上石英玻璃盖密封。在样品培养皿所在位置的上方5 cm处放置2个12 W的LED灯。NO<sub>x</sub>分析仪每1 min采样记录并检测,待NO浓度稳定后开灯,连续检测30 min。光照后NO去除率为:

$$\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

式中:C<sub>0</sub>为开灯前反应器内NO平衡质量浓度,μg/m<sup>3</sup>;C为开灯后反应器出口处NO的实测质量浓度,μg/m<sup>3</sup>。

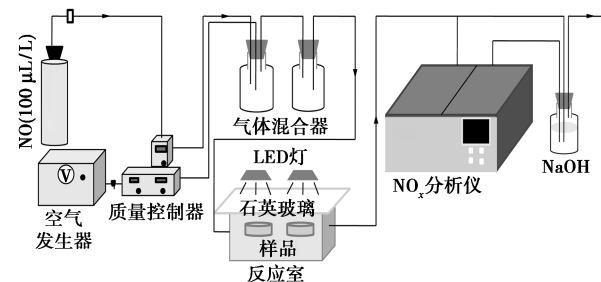
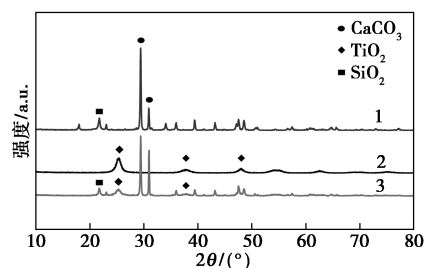


图1 光催化NO活性评价装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

TiCN、纯硅藻泥涂料及复合光催化硅藻泥涂料的XRD图谱如图2所示。



1—纯硅藻泥;2—TiCN;3—复合光催化涂料

图2 TiCN、纯硅藻泥及复合光催化涂料的XRD

由图2中可以看出,在2θ为25.3、37.8、48°处出现的衍射峰对应锐钛矿特征峰[TiO<sub>2</sub>(A):JCPDS21-1272],但g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的特征峰不明显,这是由于生成的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量太少,其特征峰被其他物质

的峰覆盖而未检测出<sup>[11]</sup>。纯硅藻泥涂料和复合涂料在  $2\theta$  为  $21.5^\circ$  时都出现了  $\text{SiO}_2$  特征峰,在  $2\theta$  为  $29.5^\circ$  和  $31^\circ$  处出现  $\text{CaCO}_3$  的特征峰。表明硅藻泥涂料的主要成分为碳酸钙和二氧化硅<sup>[12]</sup>。复合光催化涂料同时出现  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  的特征峰,由此推测  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料和硅藻泥涂料成功复合。

## 2.2 SEM 分析

为了进一步确定 TiCN 是否有效地与硅藻泥涂料复合,利用扫描电镜对 TiCN 光催化材料及硅藻泥 TiCN 复合涂料进行表征,结果如图 3 所示。由图 3(a) 中可看出,  $\text{TiO}_2$  呈不规则球状颗粒<sup>[13]</sup>。由图 3(b) 中可以看到较明显的片状结构,即为石墨相氮化碳  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  镶嵌在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面,有效地抑制了  $\text{TiO}_2$  颗粒的团聚。由图 3(c)、图 3(d) 可知,硅藻泥的微观结构为圆盘状。在圆盘结构上能观察到部分 TiCN 附着在小孔内和圆盘表面<sup>[14]</sup>,因此, TiCN 与硅藻泥涂料成功复合。

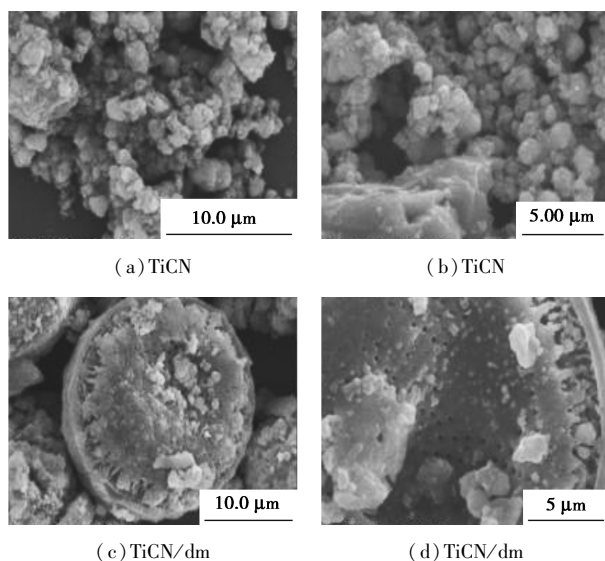


图 3 样品 TiCN、TiCN/dm 的 SEM 图

## 2.3 FT-IR 分析

TiCN 和硅藻泥/TiCN 光催化涂料的红外光谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,光催化涂料在  $482$ 、 $796$   $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于  $\text{Si-O}$  键的对称拉伸振动和弯曲振动,在  $1105$   $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于  $\text{Si-O-Si}$  基团的不对称拉伸振动,在  $3463$   $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应于硅藻土泥浆的硅烷醇 ( $\text{Si-O-H}$ ) 基团<sup>[15-16]</sup>,表明涂料的主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,与 XRD 推测结果一致。TiCN 材料在  $1403$ 、 $1640$   $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归于碳氮环上的  $\text{C=N}$  双键、 $\text{C-N}$  双键伸缩振动<sup>[17]</sup>,可以间接证明材料中有  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的存在;在

$1050$   $\text{cm}^{-1}$  处的小吸收峰是由于  $\text{Ti-O-Ti}$  键的伸缩振动, $3400$   $\text{cm}^{-1}$  处的宽吸收峰则与  $\text{TiO}_2$  的表面活性羟基 ( $\text{O-H}$ ) 的伸缩振动有关<sup>[18]</sup>,  $\text{TiO}_2$  表面活性羟基可以抑制光生电子-空穴的复合,同时可以与光生空穴发生反应产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ),这是提高光催化活性的重要因素<sup>[19]</sup>。因此,硅藻泥/TiCN 光催化涂料的红外谱图同时包含了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  的吸收峰,进一步证明了 TiCN 与光催化涂料的复合。

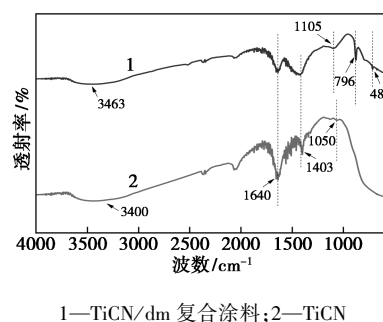
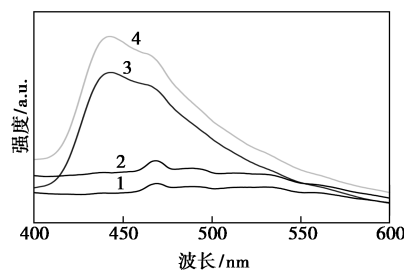


图 4 TiCN/dm 复合涂料与 TiCN 的 FT-IR 光谱

## 2.4 PL 分析

分别将硅藻泥与 TiCN 质量比为 3:1、2:1、1:1 的材料命名为 TiCN/dm-3、2、1。TiCN、TiCN/dm-1、TiCN/dm-2、TiCN/dm-3 的 PL 光谱图如图 5 所示。荧光光谱图可以反应光生载流子的分离和表面缺陷,通过荧光分析可以看出样品光生载流子的复合效率。由图 5 中可以看出,随着 TiCN 与硅藻泥质量比的增大,样品荧光强度逐渐降低,其中 TiCN/dm-1 的荧光强度最低,说明其光生电子-空穴复合率相对较低,光催化活性较高,光催化净化 NO 性能测试也证实了 TiCN/dm-1 具有最好的活性。而 TiCN/dm-3 的荧光强度比纯 TiCN 高,推测是由于过量的硅藻泥覆盖了表面缺陷,导致光生电子-空穴的复合率提高。



1—TiCN/dm-1; 2—TiCN/dm-2; 3—TiCN; 4—TiCN/dm-3

图 5 TiCN/dm-1、TiCN/dm-2、TiCN/dm-3 与 TiCN 的荧光光谱图

## 2.5 UV-Vis 和 DRS 分析

TiCN、TiCN/dm-1 和硅藻泥的紫外-可见漫反

射光谱和禁带宽度如图6所示。由图6(a)可见,硅藻泥本身只对紫外光有微弱的响应,对可见光几乎无吸收。相比硅藻泥,TiCN和TiCN/dm-1都发生明显红移,有较好的可见光吸收能力,同时紫外光的吸收能力也大幅增强。结合光谱图,计算出3个样品的禁带宽度,dm、TiCN、TiCN/dm-1的禁带宽度分别为5.88、3.13、3.08 eV。硅藻泥与TiCN复合样品禁带宽度变小,减少了电子跃迁所需要的能量,提高了对可见光的利用率,加强了样品的光催化活性。

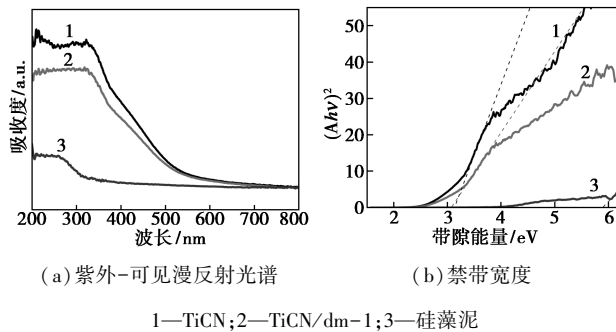


图6 TiCN、TiCN/dm-1和硅藻泥的紫外-可见漫反射光谱和禁带宽度

## 2.6 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线

样品TiCN、TiCN/dm-1和dm的氮气吸附解析曲线及孔径分布如图7所示。

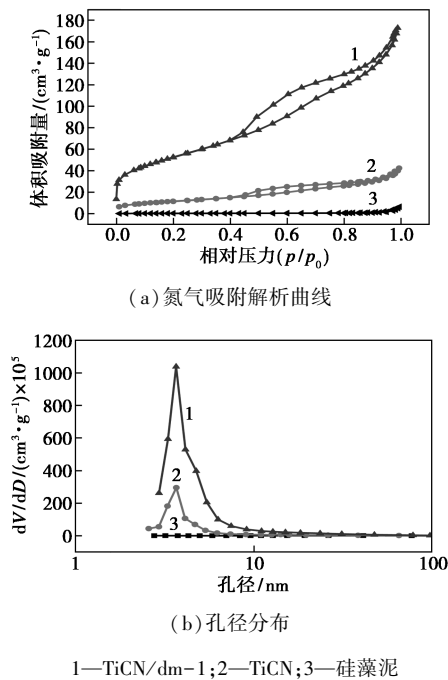


图7 样品TiCN、TiCN/dm-1和dm的氮气吸附解析曲线及孔径分布

由图7(a)中可看出,TiCN和TiCN/dm-1的曲线属于中孔毛细凝聚(IV)型曲线,H3型滞后回线

在曲线中 $p/p_0$ 的范围为0.4~0.8,表明样品中存在相对丰富的介孔结构<sup>[20]</sup>,因此TiCN和TiCN/dm-1的BET表面积更高。由图7(b)中可看出,TiCN/dm-1和TiCN小于10 nm的小中孔比例最大,且TiCN/dm-1的峰宽相较于TiCN更窄,说明TiCN/dm-1的孔径更均一<sup>[21]</sup>。

不同样品的比表面积、孔径大小以及孔径的峰值如表1所示。

表1 不同样品的比表面积、孔径大小以及孔径的峰值

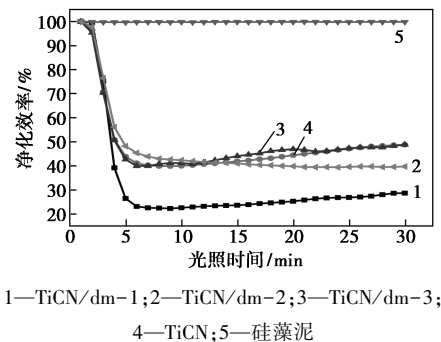
样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	孔径峰值/nm
dm	1.3191	0.010011	26.3158
TiCN	41.5046	0.065617	3.6837
TiCN/dm-1	188.0390	0.267389	3.67204

由表1中可以看出,TiCN/dm-1的比表面积和孔隙体积远远大于TiCN和硅藻泥,这是因为TiCN附着在硅藻泥表面导致样品的比表面积增加。因此,TiCN/dm-1可以提供更多的活性位点,增强光催化活性。

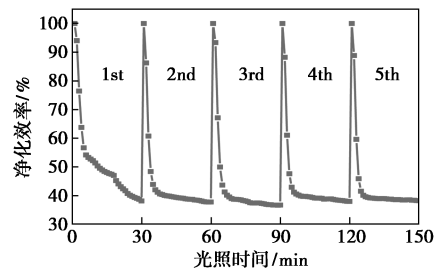
## 2.7 净化NO性能测试分析

### 2.7.1 TiCN和dm复合质量比对净化NO的影响

固定搅拌时间为2 h、烘干温度为60℃条件下,不同比例的硅藻泥/TiCN光催化涂料在模拟日光照射下的光催化净化NO的浓度曲线如图8所示。



(a) TiCN、TiCN/dm-1、2、3和纯硅藻泥对NO的净化效率



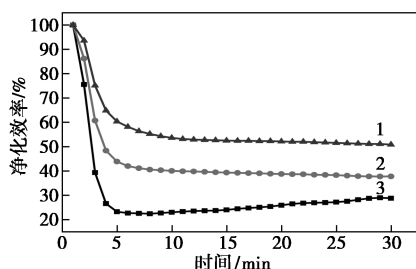
(b) TiCN/dm-2的稳定性测试图

图8 TiCN、TiCN/dm-1、2、3和纯硅藻泥对NO的净化效率和TiCN/dm-2的稳定性测试图

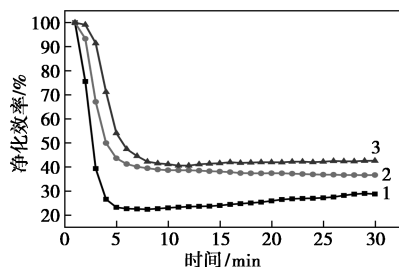
由图 8 可知,纯硅藻泥在开灯之后几乎没有净化作用,负载了 TiCN 之后净化效率有很大提升,同时 TiCN/dm-1 的效率明显优于 TiCN/dm-2、TiCN/dm-3,且纯 TiCN 的净化效率达到 50%,说明在光催化涂料中起主要催化作用的是 TiCN。TiCN/dm-2 的效率在 60%左右,因此,对 TiCN/dm-2 的稳定性进行了测试,在连续 5 次活性测试之后,光催化涂料对 NO 的净化效率仍然能保持在 60%左右,充分证明该涂料具有非常好的稳定性。

### 2.7.2 搅拌时间和烘干温度对净化的影响

搅拌时间和烘干温度对净化效率的影响如图 9 所示。



1—0.5 h; 2—1 h; 3—2 h  
(a) 搅拌时间对净化效率的影响



1—60°C; 2—40°C; 3—80°C  
(b) 烘干温度对净化效率的影响

图 9 搅拌时间和烘干温度对净化效率的影响

在固定 TiCN 与硅藻泥质量比为 1:1、烘干温度为 60°C 的条件下,考察复合搅拌时间的硅藻泥/TiCN 光催化涂料在模拟日光灯照射下净化 NO 的浓度曲线,结果如图 9(a)所示,分别将复合搅拌时间为 0.5、1、2 h 的样品命名为 TiCN/dm-t0.5、t1、t2。由图 9(a)中可以看出,搅拌时间的增加大致与光催化活性的提高成正比,这是因为充分搅拌能使更多的 TiCN 进入硅藻泥的孔隙,让其充分负载到涂料上以提高活性。

固定 TiCN 与硅藻泥质量比为 1:1、混合搅拌时间为 2 h 的条件下,考察不同烘干温度的硅藻泥/TiCN 光催化涂料在模拟日光灯照射下净化 NO 的浓度曲线,结果如图 9(b)所示,分别将烘干温度为

40、60、80°C 的样品命名为 TiCN/dm-40、60、80。由图 9 中可以看出,60°C 的烘干温度净化效率略优于 40°C 和 80°C,由此可得,涂料制备的最优条件为:TiCN 与硅藻泥涂料质量比为 1:1,复合搅拌时间为 2 h,烘干温度为 60°C,此时,净化效率达 71%。

### 2.8 涂料性能测试

涂料性能测试结果如表 2 所示。

表 2 涂料性能测试综合表

检测项目	技术指标	测试结果
容器中的状态	有沉淀,搅拌后均匀状态	合格
涂料的涂刷性能	涂刷二道无障碍	多次涂刷无障碍
涂料的附着力	GB/T 9286—1998	二等级
涂料的耐水性能	GB/T 1733—1993	正常,无气泡、不起皱、不脱落

## 3 结论

(1) 光催化涂料最优制备条件为:TiCN 与硅藻泥涂料质量比为 1:1,复合搅拌时间为 2 h,烘干温度为 60°C,此时,对 NO 的净化效率可达 71%。

(2) TiCN 光催化硅藻泥涂料对 NO 的净化效率相较纯硅藻泥和纯 TiCN 材料都有明显提高。TiCN 光催化硅藻泥涂料较纯 TiCN 的净化效率提高了 20%,较纯硅藻泥提高了将近 100%。

(3) 该复合涂料性能良好,涂刷二道无障碍,附着力二等级,耐水性能良好。

### 参考文献

- [1] 葛蕊.浅谈室内氮氧化物污染与治理[J].科技传播,2011,(4):236-237.
- [2] 董淑萍,胡晓宏,刘艳华.TiO<sub>2</sub> 光催化净化室内低浓度氮氧化物[J].洁净与空调技术,2007,(2):4-7.
- [3] Abdulsheed A A, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Surface modification of activated carbon for adsorption of SO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub>: A review of existing and emerging technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 94: 1067-1085.
- [4] 劳善根,王凯雄.日本燃煤烟气中处理技术[J].广州环境科学,2000,15(4):5-8.
- [5] Ângelo J, Andrade L, Madeira L M, et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129: 522-539.
- [6] 杨鑫,毕博,孟岩岩,等.硅藻泥净化室内空气甲醛的实验研究[J].建材世界,2016,(4):32-35.
- [7] 施恩斌,朱华,陈晓龙.硅藻土负载改性纳米二氧化钛制备硅藻泥及其性能研究[J].新型建筑材料,2014,41(12):84-88.
- [8] Likodimos V. Photonic crystal-assisted visible light activated TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 230: 269-303.

(下转第 182 页)

- and a comparison with cotton linter fibers[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2004, 35(3-4): 193-195.
- [7] Perepelkin K E. Principles and methods of modification of fibres and fibre materials. A review[J]. *Fibre Chemistry*, 2005, 37(2): 123-140.
- [8] Schimper C B, Ibanescu C, Bechtold T. Effect of alkali pre-treatment on hydrolysis of regenerated cellulose fibers (part 1: viscose) by cellulases[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1057-1068.
- [9] Canché-Escamilla G, Pacheco-Catalán D E, Andrade-Canto S B. Modification of properties of rayon fibre by graft copolymerization with acrylic monomers[J]. *Journal of Materials Ence*, 2006, 41(22): 7296-7301.
- [10] Perin Z, Maver U, Pivec T, *et al.* Novel cellulose based materials for safe and efficient wound treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 100: 55-64.
- [11] Wu Q H, Chen S X, Luo S. H., *et al.* Aminating modification of viscose fibers and their CO<sub>2</sub> adsorption properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 132: 42840.
- [12] Suteu D, Coseri S, Zaharia C, *et al.* Modified cellulose fibers as adsorbent for dye removal from aqueous environment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 90(SEP.): 341-349.
- [13] Wang Y, Yin F, Chen S, *et al.* Preparation of a thermosensitive fiber and its carbon dioxide adsorption/desorption properties[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2016, 103: 72-80.
- [14] Zeng H H, Wang L, Zhang D, *et al.* Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 253-263.
- [15] Bairagi N, Gulrajani M L, Deopura B L, *et al.* Dyeing of N-modified viscose rayon fibres with reactive dyes[J]. *Coloration Technology*, 2005, 121(3): 113-120.
- [16] Emam H E, Mowafi S, Mashaly H M, *et al.* Production of antibacterial colored viscose fibers using in situ prepared spherical Ag nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 148-155.
- [17] Fras-Zemljic, Kokolj L, Vanja, Čakara, *et al.* Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan-based viscose fibres enzymatically functionalized with flavonoids[J]. *Textile Research Journal*, 2011, 81(15): 1532-1540.
- [18] Akbari M, Dadadashian F, Kordestani S S, *et al.* Enzymatic modification of regenerated cellulosic fabrics to improve bacteria sorption properties[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2013, 101(6): 1734-1742.
- [19] Dall'Acqua L, Tonin C, Peila R, *et al.* Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles[J]. *Synthetic Metals*, 2004, 146(2): 213-221.
- [20] Kim J S, Cho iU S, Ko Y G, *et al.* Study on characteristics of phosphates and transition-metal complexes synthesized onto viscose rayon felt for flame retardancy[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2002, 8(3): 218-224.
- [21] Totolin V, Sarmadi M, Manolache S O, *et al.* Environmentally friendly flame-retardant materials produced by atmospheric pressure plasma modifications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1): 116-122.
- [22] Bychkova E V, Panova L G. Structure and properties of fireproof viscose fibres modified with dimethyl methylphosphonate[J]. *Fibre Chemistry*, 2003, 35(6): 450-451.
- [23] Biliuta G, Coseri S. Magnetic cellulosic materials based on TEMPO-oxidized viscose fibers[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3407-3415.
- [24] Rehan M, Mowafi S, Abdelmoez Aly S, *et al.* Microwave-heating for in-situ Ag NPs preparation into viscose fibers[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 86: 68-84.
- [25] Zheng J, Song F, Wang X L, *et al.* In-situ synthesis, characterization and antimicrobial activity of viscose fiber loaded with silver nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 3097-3105.
- [26] Emam H E, El-Hawary N S, Ahmed H B. Green technology for durable finishing of viscose fibers via self-formation of AuNPs[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 96: 697-705. ■
- .....
- (上接第 176 页)
- [9] 张彤, 张悦炜, 张世著, 等. 可见光响应型窄带隙半导体光催化材料的研究及应用进展[J]. *材料导报*, 2009, (3): 28-32.
- [10] Li J, Zhang M, Li Q, *et al.* Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 391: 184-193.
- [11] 傅遍红, 郭淑慧, 傅敏, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米材料的制备及其光催化性能分析[J]. *功能材料*, 2014, (12): 12138-12144.
- [12] Kong X. Preparation and hygrothermal performance of composite phase change material wallboard with humidity control based on expanded perlite/diatomite/paraffin[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2018, 25(10): 2387-2398.
- [13] 刘宏伟, 任学昌, 万建新, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. *工业水处理*, 2019, (2): 30-33.
- [14] Sun Z, Li C, Yao G, *et al.* In situ generated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid over diatomite supports for enhanced photodegradation of dye pollutants[J]. *Materials & Design*, 2016, 94: 403-409.
- [15] Cheng Y, He L. Synthesis and characterization of Nd-Doped ZSM-5 zeolite from diatom mud[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 727: 422-426.
- [16] 姜广明, 马海旭, 梁杨, 等. 无机建筑涂料标准介绍和成分分析[J]. *工程质量*, 2019, (5): 38-41.
- [17] 周万娇, 傅敏, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其性能研究[J]. *化学工程*, 2016, 44(4): 11-17.
- [18] 黎经纬, 傅敏, 董帆, 等. 以偏钛酸浆料制备氮掺杂纳米二氧化钛及其可见光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(4): 974-979.
- [19] Hamilton J W J, Byrne J A, Dunlop P S M, *et al.* Evaluating the mechanism of visible light activity for N, F-TiO<sub>2</sub> using Photoelectrochemistry[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(23): 12206-12215.
- [20] Sun Q, Hu X, Zheng S, *et al.* Effect of calcination on structure and photocatalytic property of N-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ diatomite hybrid photocatalyst for improving reduction of Cr(VI)[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 53-62.
- [21] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 等. 多孔炭的纳米结构及其析析[J]. *化学进展*, 2001, 13(1): 10-18. ■