

氮化碳 / 硅藻土 / 二氧化锰复合材料制备及其降解四环素性能研究

胡普华¹, 陈冉冉¹, 李景春², 丁益^{1, 3}

(1. 安徽建筑大学 材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽省先进建筑材料重点实验室, 安徽 合肥 230031;
3. 环境污染控制与废弃物资源利用安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

摘 要: 采用超声与水热相结合的方法制备一系列氮化碳 / 硅藻土 / 二氧化锰三元复合材料, 结果表明: 与纯 g-C₃N₄ 相比, 氮化碳 / 硅藻土 / 5% 二氧化锰复合材料在降解盐酸四环素中具有优异的光催化活性且材料在光催化反应过程中符合一级动力学过程。通过自由基捕获实验探究了反应过程中的主要活性因子为 $\cdot\text{O}_2^-$, 同时提出了可能的催化机理。

关键词: 氮化碳; 硅藻土; 二氧化锰; 光催化; 盐酸四环素

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

文章编号: 2095-8382 (2021) 01-085-07

Preparation of G-C₃N₄/diatomite/MnO₂ Composite Material and Study on Degradation of Tetracycline

HU Puhua¹, CHEN Ranran¹, SUN Lei², LI Jingchun², DING Yi^{1, 3}, JIN Zhen^{1, 3}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;
2. Anhui Province Advanced Construction Materials Key Laboratory, Hefei 230031, China; 3. Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

Abstract: A series of g-C₃N₄/diatomite/MnO₂ ternary composites were prepared by combining ultrasonic-hydrothermal methods. The results showed that the g-C₃N₄/diatomite/MnO₂ composites exhibited better photocatalytic performance compared with pure g-C₃N₄. The photocatalytic reaction process fitted with the first order kinetic process. The main activity species in the reaction was O_2^- was explored by radical capture experiment and The possible catalytic mechanisms are also proposed.

Key words: g-C₃N₄; diatomite; MnO₂; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

现有的对污染物浓度的控制很难有效地限制环境质量的退化,城市作为人民的主要生活区,人口众多,水环境系统必然要承担人民的生产生活和发展^[1]。寻找绿色高效的染料废水降解方法已成为目前的研究重点。半导体 g-C₃N₄ 因其制备原理和方法简单,在可见光区域有较好的响应而广受欢迎^[2],g-C₃N₄ 通常存在表面积低、 $\pi-\pi$ 共轭电

子系统引起的光致载流子寿命短和不合适的光氧化还原电位^[3],而构建异质结是常用的抑制光生电子空穴再复合从而提升光催化活性的改性方法。Zhu 等^[4]成功合成 Ag₃PO₄/g-C₃N₄/ZnO 光催化材料研究其光催化性能,结果表明:当废水浓度为 30 mg/L, pH 为 6 时,2 h 内复合材料对盐酸四环素的降解效果为 88.48%,这个结果可以归因于 Ag₃PO₄/

收稿日期: 2021-02-18

基金项目: 安徽建筑大学培育项目 (2020XMK01); 安徽建筑大学博士基金 (2017QD14)。

作者简介: 胡普华 (1972-), 男, 硕士, 实验师。研究方向: 分析化学、无机非金属材料。

g-C₃N₄ 之间的异质结作用。

二氧化锰作为半导体材料之一,因为其廉价容易制备和对环境友好等优点而被广大研究者所喜爱。一方面,MnO₂ 的吸附与氧化作用可用来去除水中的各种重金属离子污染物。Liying Jiang 等^[5]开发了一种膨润土-四氧化三铁-二氧化锰吸附剂,它在从溶液中去除 Cd(II) 方面显示出良好的恢复性和可重复用性;另一方面,MnO₂ 的催化作用可加速水中有机污染物的降解过程,但是通过单一的 Fenton 类 Mn 基物质降解有机污染物仍然不令人满意。因此,必须开发出结合 Fenton 类反应和光催化优点的 Fenton 类 Mn 基光催化剂以提高降解效率。Homa Ghasemi 等^[6]分别采用共沉淀和浸渍法制备的 Fe₃O₄/CuO 和 MnO₂-Fe₃O₄/CuO 混合催化剂对芬顿氧化法对废水进行脱色。实验结果表明,MnO₂-Fe₃O₄/CuO 在 45 min 的反应时间内显示出二甲基蓝的去除效率高于 Fe₃O₄/CuO (90% 对 79%)。

矿产资源在地球上具有巨大的储量,如何在空气净化中利用它们,是矿物材料和环境工程领域的热门研究领域。硅藻土由于其独特的特性而被用来稳定各种半导体纳米颗粒并形成具有两种组成特征的复合材料[7],将半导体纳米颗粒附着到硅藻土基质上可以增强它的紫外线辐射、去除有机化合物的光催化活性[8]。此外,它降低了粒子聚集的机会,从而提高了光降解效率和比表面积^[9]。

目前,关于氮化碳/硅藻土/二氧化锰三元复合材料的文献比较少,大部分为二元复合。基于此,本实验期望利用二氧化锰和氮化碳之间的异质结作用来提高单体氮化碳的光催化性能,添加硅藻土作为吸附底盘,使其在实验操作(搅拌过程)提高污染物分子的吸附量,从而提高降解效率。实验过程中以盐酸四环素为模拟污染物探究了复合材料的光催化降解性能,期望在以后类似污染物处理方面得到更加广泛的应用。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

紫外分光光度计(UV-5500PC,上海元析仪器有限公司),催化仪器(CEL-HXF30C,北京中教金源科技有限公司),马弗炉(KSL-1100X-S,合肥科

晶材料技术有限公司),高速离心机(TG-16,巩义市予华仪器有限公司);吗啉乙磺酸,尿素,盐酸四环素(国药集团化学试剂有限公司),高锰酸钾(上海凌峰化学试剂有限公司),乙二胺四乙酸二钠(天津市光复科技发展有限公司),异丙醇(上海麦克林生化科技有限公司),对苯醌(阿拉丁试剂);实验过程中所使用的药品均为分析纯,所用硅藻土购买于吉林省临江市六道沟镇硅藻土工业集中区,是已经经过处理好的硅藻精土,直接用于实验。

1.2 样品的制备

1.2.1 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄/硅藻土的制备

g-C₃N₄ 是按照文献[10]简单的尿素热分解来制备的。首先取 4 g 尿素于 50 ml 坩埚内,密封,放入马弗炉内,室温 20 ℃ 上升至 80 ℃,并在 80 ℃ 保温 2 h,随后接着升温至 580 ℃,并保温 2 h,最后自然降至室温。全过程以 5 ℃/min 速率上升。所得淡黄色样品研磨后加入 50 mL 无水乙醇转移至 100 mL 烧杯内超声 6 h,离心、水洗、干燥得淡黄色样品 g-C₃N₄。

g-C₃N₄/硅藻土是通过直接煅烧法合成的。直接取 4 g 尿素于 50 ml 坩埚内添加不同质量的精硅藻土(0.01 g,0.02 g,0.03 g)混合均匀后直接放入马弗炉内煅烧,其余步骤两者相同。

1.2.2 MnO₂ 和 g-C₃N₄/硅藻土/MnO₂ 的制备

MnO₂ 是在不加 g-C₃N₄/硅藻土的情况下通过乙磺酸还原高锰酸钾法制备。滴定实验前,分别配制 10 mL KMnO₄ 溶液(2.5 mg/mL)和 2.5 mg/mL 乙磺酸(MES)溶液。在搅拌情况下向 KMnO₄ 溶液中滴加乙磺酸(MES)溶液,当 KMnO₄ 溶液中紫红色完全消失,静置 5-10 min 后上层溶液无变化,记录此时消耗乙磺酸(MES)的体积,随后重新配制 KMnO₄ 溶液(2.5 mg/mL)和 MES(2.5 mg/mL)溶液,按实验所得配比分别取 20 mL KMnO₄ 溶液和 22 mL MES 溶液于同一烧杯内,超声 60 min 后转移至反应釜内 160 ℃,4 h,离心、水洗、干燥,最后得到黑色 MnO₂ 样品。

g-C₃N₄/硅藻土/MnO₂ 是通过简单的超声-水热法制备的。首先称取 0.1 g g-C₃N₄/硅藻土于 30 mL 水溶液内超声分散 30 min,逐滴加入 2.5 mg/mL KMnO₄ (1.8 mL,3.6 mL,7.2 mL,)溶液继续超声 60 min,得到 g-C₃N₄/MnO₄- 溶液,超声加入不同

量乙磺酸(2.5 mg/mL)溶液,转移至50 mL反应釜中,160 ℃,4 h,反应完全后离心、水洗,60 ℃烘箱内干燥一定时间,最终得到棕色 g-C₃N₄/硅藻土/X%MnO₂ 复合材料。

1.3 样品的表征

X射线衍射仪(XRD)测试采用TD-3000型(丹东)X射线衍射仪鉴定,测试角度2θ范围在10~70°,管压和管流分别为40kV和40 mA,扫描速度为2°/min;扫描电子显微镜(SEM)和EDS能谱图测试采用美国FEI公司的Tecnai G2 F30,扫描电压为200 kV。测试时取少量样品通过在乙醇中超声分散10min,取适量铜片在乙醇中超声清洗,用移液枪取少量分散液滴于铜板上,用以样品检测。样品的光致发光(PL)光谱在日立F7000上以380 nm的激发波长获得,所被测试样品为固态。在SP-752型分光光度计上进行固体UV-Vis光谱测试,测量范围为300~800 nm,实验中所测样品均以硫酸钡为基底。

1.4 光催化活性及稳定性实验

通过测试样品在可见光照射下降解四环素的能力来评价其可见光催化活性。用模型的浓度变化来表征催化剂的催化效果,并采用UV-Vis分光光度计(Spectrophotometer UV-5500PC)测试吸光度。具体步骤如下:首先,将30 mg光催化剂放入装有100 mL TcH水溶液(50 mg/L)的烧杯中,在黑暗条件下搅拌30 min以建立吸附-解吸平衡;然后测其吸光度记为A₀,将烧杯置于光催化仪器上,打开光源并搅拌,每隔10 min取5 mL的反应液并用0.45 μm的过滤器得到澄清溶液,通过文献[11]知道盐酸四环素的最大吸收波长在357 nm后通过紫外分光光度计测其吸光度记为A_t,以A₀-A_t/A₀表示测定样品降解四环素的程度。

通过循环光催化实验测试样品的光催化稳定性,具体步骤为:将每次测试完的样品与反应液离心分离后,用去离子水和乙醇冲洗3次,烘干收集,按照上述表征样品光催化活性的具体实验步骤再次进行测试。

2 结果与讨论

2.1 盐酸四环素标线的测定

分别配制20 mg/L,30 mg/L,40 mg/L,50 mg/L

的盐酸四环素溶液。具体操作步骤如下:准确称取0.01 g,0.015 g,0.02 g,0.025 g盐酸四环素,溶于50 mL烧杯中,溶解完成后转移至500 mL容量瓶。在UV-5500PC紫外分光光度计上测其吸光度,结果如图1。

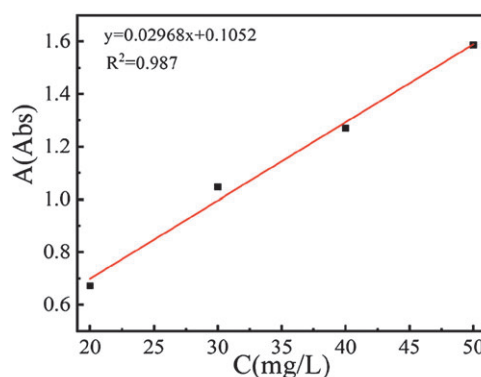


图1 盐酸四环素的标线

2.2 物相分析

图中2(a)给出了g-C₃N₄、硅藻土、g-g-C₃N₄/X硅藻土(X=0.01 g,0.02 g,0.03 g)的XRD;图中2(b)是g-C₃N₄/0.01 g硅藻土/X%MnO₂复合材料的XRD。在图2(a)和2(b)中13.2°和27.8°对应于g-C₃N₄的(100)和(00)晶面,可归因于共轭芳香体系的面内结构堆积基序和层间堆积^[12-13]。在22.2°对应于SiO₂的特征峰;随着硅藻土含量的增加,SiO₂的峰越明显,这表明g-C₃N₄和硅藻土已经成功结合了;图2(b)中单独MnO₂的峰在25.8°和54.7°最明显,特别是在g-C₃N₄/0.01 g硅藻土/X%MnO₂异质结的XRD中没有明显观察到MnO₂的特征峰,这与文献[14-15]中也出现类似情况,但并不完全排除MnO₂的存在,这表明MnO₂的浓度相对较低,或者其晶畴较小,低于所用XRD仪器的检测阈值。

2.3 红外光谱分析

采用KBr压片法(λ范围在400 cm⁻¹~4 000 cm⁻¹)测其红外光谱研究样品的表面基团,如图3所示。首先,在494 cm⁻¹处有一个吸收峰与Mn-O键^[16]的拉伸振动模式一致,表明存在二氧化锰;810 cm⁻¹处的谱带可归因于三嗪单元,该单元包含sp² C-N键(C-N=C或N=C-N)^[16];1 200~1 600 cm⁻¹处的峰可归因于C-N键的各种振动;3 100~3 400 cm⁻¹处的吸收峰归因于氨基和吸附的羟基;尤

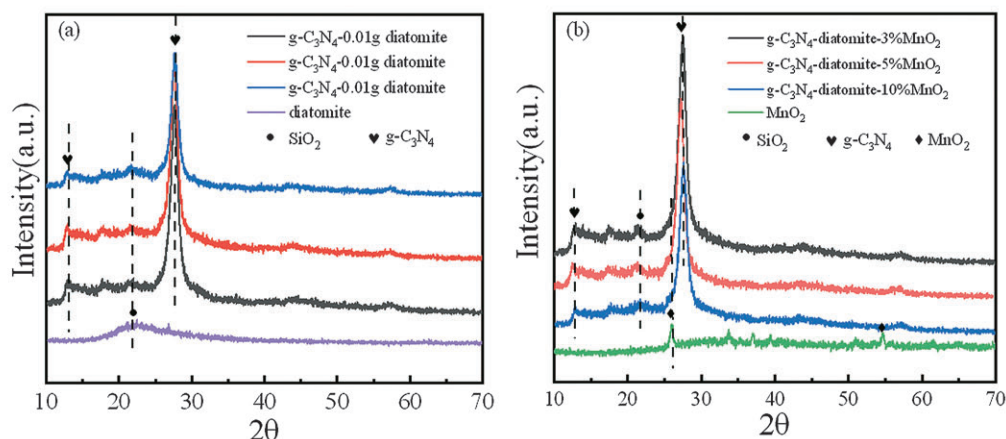


图 2 (a).g-C₃N₄,硅藻土,g-C₃N₄/X 硅藻土(X=0.01 g 0.02 g,0.03 g);(b)复合材料不同含量 MnO₂ 的 XRD 图
其注意在 1 634 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Si-O 键的伸缩振动一样,表明硅藻土也成功添加。

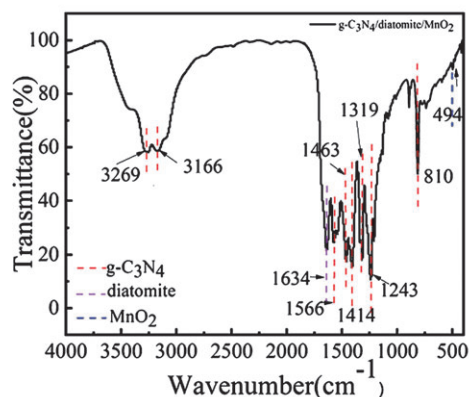


图 3 g-C₃N₄/diatomite/5% MnO₂ 红外光谱图

2.4 微观形貌分析

在图 4(a) 和 (b) 中可清晰看到圆盘状的硅藻土被满满的氮化碳所覆盖;(c-d) 图是 g-C₃N₄/硅藻土 /5%MnO₂ 复合材料的 EDS 谱图,可知其中

Mn 元素的含量为 0.51%;图 4(e) 中可以明显看到 MnO₂ 的类似于花簇状结构,紧密堆积。

2.5 UV-Vis-DRS 分析

用紫外-可见漫反射光谱(图 5)研究了纯 g-C₃N₄、MnO₂、硅藻土、g-C₃N₄/硅藻土和 g-C₃N₄/硅藻土 /5%MnO₂ 的光学性质。与纯 g-C₃N₄ 相比,添加硅藻土、MnO₂ 可以在一定程度上使复合材料的光吸收边略向长波长范围移动。从图中看出,原 g-C₃N₄ 的最初吸收波长在 470 nm,添加了硅藻土、MnO₂ 后波长右移,g-C₃N₄/硅藻土 /5%MnO₂ 最初吸收波长移动在 600 nm 左右,能够吸收利用更多的可见光。吸收边缘跃迁的原因是 MnO₂ 具有很高的电子亲和力且可以吸收 g-C₃N₄ 中氮的孤电子对;电荷的转移和吸收表明复合材料具有宽范围的可见光吸收和适合于电荷分离和转移的能带结构^[10]。综上所述,适当的硅藻土、MnO₂ 含量可以增强可见光吸收,从而提高光催化活性。

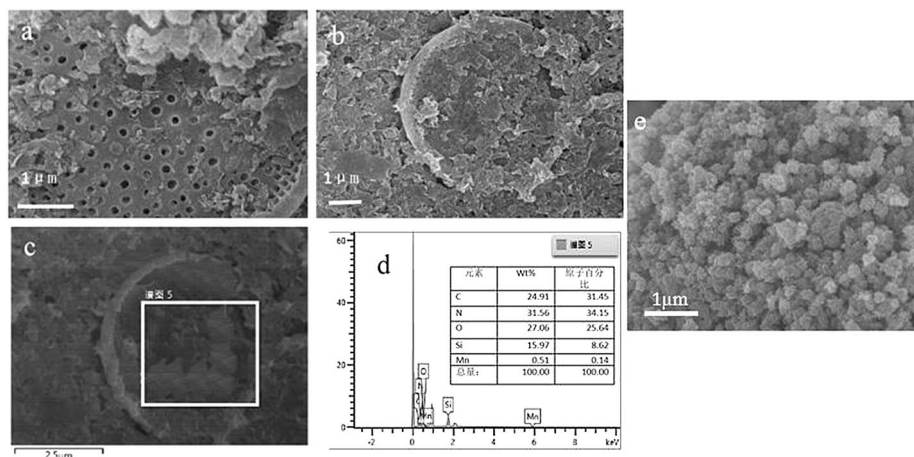


图 4 (a-b)g-C₃N₄/硅藻土,(c-d)g-C₃N₄/硅藻土 /5%MnO₂ EDS,(e)MnO₂ 图

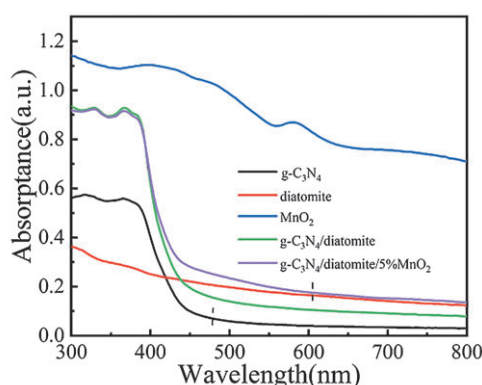


图5 纯 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 、硅藻土、 $g-C_3N_4$ /硅藻土和 $g-C_3N_4$ /硅藻土/5% MnO_2 UV-Vis-DRS图

2.6 光催化活性分析

实验中以 50 mg/L TcH 溶液为例,室温 25 $^{\circ}C$,研究各材料的光催化性能。从图 6(a)显示添加不同量硅藻土作为吸附 TcH 分子的载体, $g-C_3N_4$ /Xg 硅藻土复合材料有不一样的光催化性能,适量的硅藻土添加可以在一定程度上优化氮化碳的吸附降解效果,过量或不足都不能很好的发挥材料的最优性能。当硅藻土添加量为 0.01 g 时, $g-C_3N_4$ /硅藻土复合材料光催化性能最优,在 60 min 内有 78.8% 的效果;在图 6(c)是 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 、

硅藻土、 $g-C_3N_4$ /硅藻土的光催化性能比较,单独的 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 、硅藻土效果比较差,尤其是 MnO_2 和硅藻土降解效果只有 37% 和 17.7%;图 6(b)是添加不同含量还原剂 MES 制备不同含量的 $g-C_3N_4$ /硅藻土/X% MnO_2 复合材料,找到最佳 $g-C_3N_4$ /硅藻土和 MnO_2 配比,当 MnO_2 含量为 5% 时 $g-C_3N_4$ /硅藻土/5% MnO_2 复合材料在 60 min 内对 50 mg/L TcH 有 87% 的降解效果。原因是因为添加二氧化锰与氮化碳形成异质结结构可以进一步提高三者复合性能。

为了研究 $g-C_3N_4$ /硅藻土/5% MnO_2 复合材料对盐酸四环素的降解的动力学,采用模拟一级反应模型描述实验数据。如下: $-\ln(C/C_0)=K_{ap}t$,其中 K_{ap} 为表观反应速率常数, C_0 为盐酸四环素的吸附平衡浓度, t 是反应时间, C 是 t 时盐酸四环素的浓度。图 6(d)可知,该光催化反应复合一级动力学过程。对于 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 、硅藻土、 $g-C_3N_4$ /硅藻土和 $g-C_3N_4$ /硅藻土/5% MnO_2 的一级速率常数分别为 0.0197 min^{-1} , 0.00619 min^{-1} , 0.00316 min^{-1} , 0.0251 min^{-1} , 0.0377 min^{-1} ,复合材料速率最快,说明一定含量的二氧化锰可以增强 $g-C_3N_4$ /硅藻土/5% MnO_2 的光催化活性。

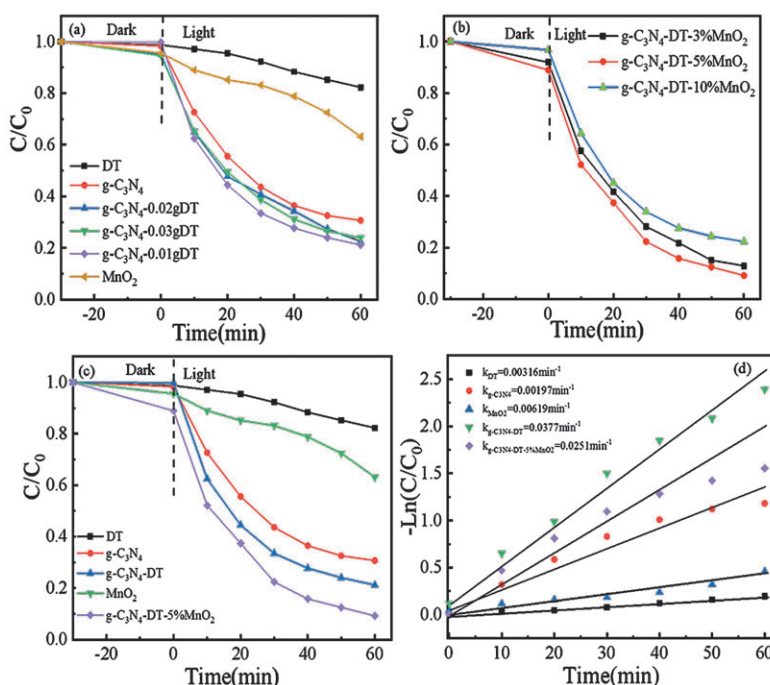


图6 (a)硅藻土、 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 和不同含量硅藻土的 $g-C_3N_4$ /硅藻土复合物降解四环素的曲线图; (b)不同含量的 $g-C_3N_4$ /硅藻土/X% MnO_2 复合物降解四环素的曲线图; (c)全部复合物降解四环素的曲线图; (d)硅藻土、 $g-C_3N_4$ 、 MnO_2 、 $g-C_3N_4$ /0.01g 硅藻土和 $g-C_3N_4$ /硅藻土/X% MnO_2 复合物降解四环素的一级速率曲线图

2.7 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 复合材料稳定性分析

通过在相同实验条件下对复合材料循环催化实验探究 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 复合材料稳定性。结果如图 3-9 所示,循环催化实验三次后样品对 TcH 的降解效果有所下降,但基本保持在 80% 以上,显示出较好的稳定性,可用于实际中循环使用。

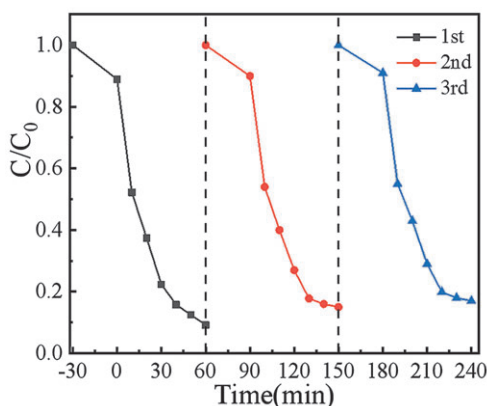


图 7 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 复合材料循环降解 TcH 效果图

2.8 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 的光催化反应机理

PL 发射是探索光生电荷载流子复合的一种可行方法。图 8 给出了纯 g-C₃N₄、g-C₃N₄/ 硅藻土和 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 的 PL 发射光谱。激发波长为 380 nm 的纯 g-C₃N₄ 在 441 nm 处具有较高的发射强度,而 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 具有较低的发射强度。纯 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄/ 硅藻土的 PL 强度强于 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂。增加 MnO₂ 含量增加导致 g-C₃N₄/ 硅藻土 /X%MnO₂ 的 PL 强度下降,在二氧化锰添加量为 5% 的情况下,PL 强度达

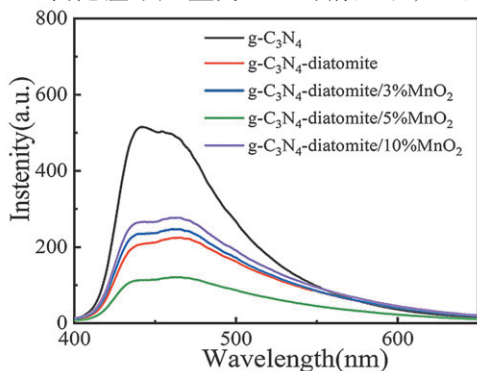


图 8 g-C₃N₄、g-C₃N₄/ 硅藻土、g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 的 PL 光谱图

到最小值,而随着含量的进一步增加导致 PL 强度的增加,表明 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 中光生 e⁻-h⁺ 对的分离效率最高。

此外,研究了影响降解效果的活性因子,用三种不同俘获剂分别对其研究。乙二胺四乙酸二钠 (EDTA,空穴清除剂)、异丙醇 (IPA, ·OH 清除剂)、对苯醌 (BQ, ·O₂⁻ 清除剂)。结果如图 9 所示,加了 EDTA 和 IPA 的 g-C₃N₄/ 硅藻土 5%MnO₂ 复合材料对 TcH 的降解效果高于加入 BQ 和 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 复合材料,这表明在催化降解 TcH 过程中,主要起作用的活性物种是 ·O₂⁻,而空穴和 ·OH 对降解效果贡献较弱。

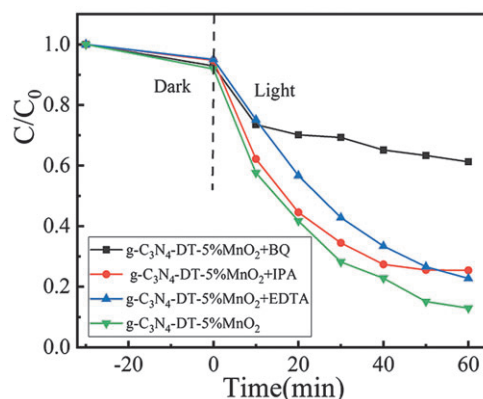


图 9 不同俘获剂加入条件下 g-C₃N₄/ 硅藻土 /MnO₂ 复合材料降解 TcH 效果图

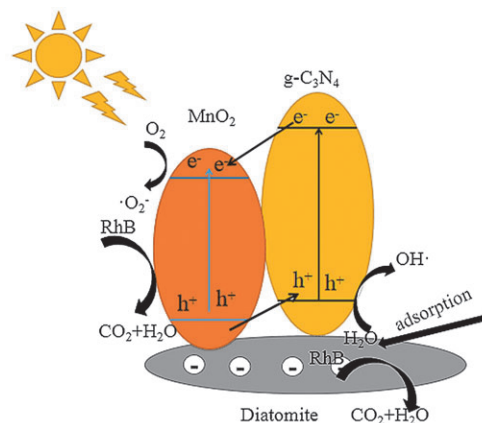


图 10 g-C₃N₄/ 硅藻土 /5%MnO₂ 的可能催化机理图

g-C₃N₄/ 硅藻土 5%MnO₂ 复合材料的可能催化机理为首先在光照条件下,导带处 g-C₃N₄ 的光激发电子会注入到 MnO₂ 的导带中,氧气和导带处电子会生成 ·O₂⁻,最后会转化成 H₂O₂ 和 O₂,同时光生空穴从 MnO₂ 的价带向 g-C₃N₄ 的价带移动,H₂O₂ 会和价带处空穴生成 ·OH 和 H⁺,电子-空穴复合

受到阻碍与 pL 结果相呼应,从而是光催化性能增强;而且拥有较强吸附性能的硅藻土为材料吸附污染物分子助力,使污染物分子较容易聚集在 g-C₃N₄ 的活性位点上,在催化过程中反应产生的氧化物质如 H₂O₂ 和 H⁺ 也会被随之消耗,又会加强光生 e⁻-h⁺ 对的分离效率进一步提高光催化性能。

3 结论

(1) 通过直接煅烧法得到 g-C₃N₄/Xg 硅藻土。利用超声和水热法相结合的方法制备了一系列 g-C₃N₄/硅藻土/X%MnO₂ 复合材料,在可见光下降解 50 mg/L 盐酸四环素水溶液 (TcH) 得到了复合材料最佳配比:当添加 0.01 g 硅藻土,二氧化锰添加量为 5% 时,此时 g-C₃N₄/硅藻土所负载的 MnO₂ 含量为最佳,在 60 分钟内有 88% 的降解率,比单独 g-C₃N₄,硅藻土,MnO₂ 的降解效果高。虽然后面在继续降解,效果不大但也是有效且环保的光催化剂。

(2) 进一步通过对样品 (g-C₃N₄/硅藻土/5%MnO₂) 材料进行三次循环实验发现具有较好的稳定性,可以在实际应用过程中重复利用。对 g-C₃N₄/硅藻土/5%MnO₂ 材料在降解过程中活性因子做捕获实验发现,在光催化降解过程中其主要起作用的活性物种是 ·O₂⁻。

参考文献:

- [1] Wan L, Wang H B. Control of urban river water pollution is studied based on SMS[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22: 101468.
- [2] Xiong C Y, Ren Q F, Liu X Y, et al. Fenton activity on RhB degradation of magnetic g-C₃N₄/diatomite/Fe₃O₄ composites[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148844.
- [3] Niu H Y, Zhao W J, Lv H, et al. Accurate design of hollow/tubular porous g-C₃N₄ from melamine-cyanuric acid supramolecular prepared with mechanochemical method[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128400.
- [4] Zhu P F, Hu M, Duan M, et al. High visible light response Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄/ZnO composite photocatalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride: Preparation, properties and mechanism[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 840: 155714.
- [5] Jiang L Y, Ye Q C, Chen J M, et al. Preparation of magnetically recoverable bentonite-Fe₃O₄-MnO₂ composite particles for Cd (II) removal from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 748-759.
- [6] Ghasemi H, Mozaffari S, Mousavi S H, et al. Decolorization of wastewater by heterogeneous Fenton reaction using MnO₂-Fe₃O₄/CuO hybrid catalysts[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (2): 105091.
- [7] Tajmiri S, Hosseini M R, Azimi E. Combined photocatalytic-adsorptive removal of water contaminants using a biologically prepared CdS-diatomite nanocomposite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 123913.
- [8] Maurya A, Chauhan P. Structural and optical characterization of CdS/TiO₂ nanocomposite[J]. Materials Characterization, 2011, 62 (4): 382-390.
- [9] Liang H, Zhou S, Chen Y T, et al. Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 49: 105-112.
- [10] 范海波, 任启芳, 余森, 等. 磷酸银/类石墨氮化碳-硅藻土复合材料的制备及可见光催化性能 [J]. 材料导报, 2019, 33 (20): 3383-3389.
- [11] Dai D L, Qiu J H, Li M, et al. Construction of two-dimensional BiOI on carboxyl-rich MIL-121 for visible-light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 872: 159711.
- [12] Habibi Jouybari M, Hosseini S, Mahboobnia K, et al. Simultaneous controlled release of 5-FU, DOX and PTX from chitosan/PLA/5-FU/g-C₃N₄-DOX/g-C₃N₄-PTX triaxial nanofibers for breast cancer treatment in vitro[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 179: 495-504.
- [13] Vijayanath S, Janaki K. Tailoring power conversion efficiency of dye sensitized solar cell based on ZnO/g-C₃N₄ hybrid photoelectrodes via microwave irradiation route[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 120: 108119.
- [14] Qiao T, Liu Z G, Liu C H, et al. MnOx location on MnOx-ZSM-5 to influence the catalytic activity for selective catalytic reduction of NOx by NH₃[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 617: 118128.
- [15] Reddy K H P, Kim B S, Lam S S, et al. Effective toluene oxidation under ozone over mesoporous MnOx/γ-Al₂O₃ catalyst prepared by solvent deficient method: Effect of Mn precursors on catalytic activity[J]. Environmental Research, 2021, 195: 110876.
- [16] P. F. Xia, B. C. Zhu, B. Cheng, et al. 2D/2D g-C₃N₄/MnO₂ nanocomposite as a direct Z-scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Sustain. Chem. Eng, 2018, 6: 965-973.