

TiO₂-CNTs 复合光催化剂的制备及其光催化性能^①

张瀚文¹, 习小明¹, 卓晓军¹, 沈裕军¹, 周小舟², 彭俊¹

(1.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012; 2.中南大学冶金与环境工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和超声分散法制备了 TiO₂-CNTs 复合光催化剂, 并进行了光催化还原 CO₂ 活性测试。结果表明, 当 CNTs 负载量为 0.75% 时, TiO₂-CNTs 复合光催化剂光催化还原 CO₂ 的性能较佳, 在波长 365 nm 的紫外光照射下, 相比于单一 TiO₂ 催化剂, CH₄ 平均产率提升了 90%, CO 平均产率提升了 156%。反应机理认为: CNTs 作为助催化剂与半导体 TiO₂ 形成了紧密的电子传输结构, 显著加快了光生载流子的转移, 降低了电子-空穴的复合效率; 此外, CNTs 高比表面积和优异的吸附性能可以增加反应活性位点, 从而提高催化剂光催化还原 CO₂ 效率。

关键词: 光催化剂; 二氧化碳; 碳纳米管; TiO₂; 溶胶-凝胶法; 紫外光; 催化还原; 活性点位; 光生载流子

中图分类号: TB333

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.032

文章编号: 0253-6099(2024)06-0151-05

Preparation and Photocatalytic Performance of TiO₂-CNTs Composite Photocatalyst

ZHANG Hanwen¹, XI Xiaoming¹, ZHUO Xiaojun¹, SHEN Yujun¹, ZHOU Xiaozhou², PENG Jun¹

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China; 2. School of Metallurgy and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: A composite photocatalyst of TiO₂-CNTs was synthesized by adopting the sol-gel method and ultrasonic dispersion, and then its activity in the photocatalytic reduction of CO₂ was tested. With a load capacity of carbon nanotubes (CNTs) at 0.75%, the TiO₂-CNTs present a better performance in photocatalytic CO₂ reduction. Under UV irradiation with wavelength of 365 nm, the average yield of CH₄ and CO from the composite catalyst are enhanced by 90% and 156% respectively, compared to the usage of single TiO₂ catalyst. It is believed that the reaction is based on the following mechanisms: CNTs, as a co-catalyst, forms a compact electron transport structure with semiconductor of TiO₂, which significantly accelerates the transfer of photogenic carriers and reduces the electron-cave recombination efficiency. In addition, high specific surface area and excellent adsorption performance of CNTs can increase active sites for reaction, thus improving efficiency of photocatalytic reduction of CO₂ by the catalyst.

Key words: photocatalyst; CO₂; carbon nanotube; TiO₂; sol-gel method; UV light; catalytic reduction; active site; photogenic carrier

能源短缺危机加速了人类开发可再生清洁能源的进度。有研究表明, 太阳能转化效率 10% 时, 利用地球陆地面积 0.16% 的太阳能可产生约 20 TW 的能量, 这大约是全球化石燃料能量的 2 倍^[1]。因此, 开发能够收集和转化太阳能的能源技术已成为科研热点^[2]。

自 1979 年 Inoue 等^[3]首次利用 CdS、TiO₂ 和 WO₃ 等半导体材料成功实现 CO₂ 光催化还原以来, 光催化技术因其能够将光能转化为化学能而受到广泛关注。

光催化还原 CO₂ 能够将 CO₂ 转化为有用资源, 缓解全球变暖和能源危机^[4]。

TiO₂ 因其成本低廉、无毒性、在水环境中高稳定性, 以及易于制备成纳米级颗粒等优点, 成为目前研究最多的粉末光催化系统半导体材料^[5-6]。然而, 单一 TiO₂ 光催化剂存在一些局限性, 如带隙宽度较大、表面反应活性位点不足以及光生电子-空穴对的快速复合, 这些因素均限制了其光催化还原 CO₂ 的效率^[7-8]。

① 收稿日期: 2024-06-01

基金项目: 南岭钨锡钼资源综合开发与精深加工利用集成示范(2022YFC2905105-3/5)

作者简介: 张瀚文(1995—), 男, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化还原 CO₂。E-mail: zhanghanwen95521@163.com

碳材料以其优异的导电性、高比表面积和低费米能级,被视为一种优良的改性剂,能够显著提升光催化剂的性能^[9]。本文结合溶胶-凝胶法和超声分散法制备 TiO₂-CNTs 复合光催化剂,并分析了其在弱紫外光(365 nm)下光催化还原 CO₂ 的性能。

1 TiO₂-CNTs 复合光催化剂实验

1.1 实验试剂和设备

实验试剂主要包括钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)、冰醋酸(C₂H₄O₂)、无水乙醇(C₂H₆O)、硝酸(HNO₃),试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。碳纳米管(CNTs)购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司,纯度 95%,直径 8~15 nm、长度 3~12 μm。实验用水为去离子水。

实验设备主要包括马弗炉、恒温干燥箱、气相色谱仪、磁力搅拌器、Labsolar 6A 全自动微量气体分析系统等。

1.2 实验原理和方法

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂-CNTs 复合光催化剂,在溶胶中超声分散碳纳米管以保证复合材料结构的均匀性。当照射到 TiO₂ 的光子能量大于带隙时,电子被激发至导带形成电子-空穴对。具有强氧化能力的空穴将水氧化,电子则参与 CO₂ 还原反应。由于碳纳米管和半导体的费米能级和逸出功不同,光生电子会由逸出功较低的半导体流向逸出功较高的碳纳米管,从而促进光生电子和空穴的分离,进而提升材料的光催化性能。

采用 X 射线衍射(XRD)分析样品晶体结构;采用透射电子显微镜(TEM)观察催化剂表面形貌和结构;采用热重分析(TG)确定助催化剂负载量和热性能;通过 BET 比表面积测试法分析样品比表面积和吸附性能;采用紫外-可见分光光度计分析样品光学性质和能带结构;应用拉曼光谱对比负载助催化剂前后化学键和官能团情况;通过电化学工作站,利用电化学阻抗谱(EIS)研究催化剂光生电荷转移阻力,利用光电流响应测试分析载流子分离效率。

1.3 TiO₂-CNTs 的制备

取 10 mL 钛酸四丁酯溶解于 34 mL 无水乙醇中并加入 2.6 mL 冰醋酸进行充分搅拌,记作混合液 A,混合时有白色沉淀生成并迅速溶解;将 14 mL 无水乙醇和 1.6 mL 去离子水充分混合,记作混合液 B;通过蠕动泵将混合液 B 滴加至混合液 A 中并充分搅拌,记作混合液 C,滴加速度为 2 mL/min,通过浓硝酸调节混合液 C 的 pH 值至 3 左右,根据溶液中钛元素物质的量加入不同物质的量碳元素的碳纳米管进行负载,碳元素物质的

量是钛元素的 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 倍,换算成质量(质量分数)分别是 0.033 4 g(0.05%)、0.167 g(0.25%)、0.334 g(0.50%)、0.501 g(0.75%)、0.668 g(1.00%)。充分搅拌 4 h 后超声处理 30 min,得到黑色 TiO₂-CNTs 混合溶胶。将 TiO₂-CNTs 混合溶胶用保鲜膜密封,在 30 °C 下老化 3 d,得到黑色果冻状 TiO₂-CNTs 凝胶。然后,将 TiO₂-CNTs 凝胶放入 100 °C 恒温干燥箱中烘干,在马弗炉中 650 °C 下退火,升温速度 10 °C/min,保温 2 h。所得材料冷却后球磨并过 200 目(75 μm)筛,即得到不同碳纳米管负载量的 TiO₂-CNTs 复合光催化剂。

1.4 光催化还原 CO₂ 活性测试

采用功率为 300 W 的 PLS-SXE300/300UV 型氙灯作为光源,通过加盖 365 nm 的透光片进行紫外光照射,电流 15 A,从反应器的石英玻璃窗口垂直照射,完全覆盖催化剂放置范围,光源距离反应容器底部 12 cm。

采用循环冷却水保持反应温度为 10 °C,搅拌速度为 300 r/min,反应容器为圆柱体,底部直径 8 cm。实验取 0.5 g NaOH 和 1.58 g Na₂SO₃ 固体配制成水溶液,用 250 mL 容量瓶定容得到浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH 和 Na₂SO₃ 混合溶液。取 80 mL 混合溶液放入反应容器中,称取 200 mg TiO₂-CNTs 复合光催化剂,充分搅拌 30 min。反应器抽真空后,缓慢向容器注入体积分数 99.999% 的 CO₂ 至压力为 80 kPa,确保系统达到气液平衡。重复操作 2 次确保没有空气残留,打开光源,反应 10 h。采用 FUL9790 II 型气相色谱仪检测材料的气体产物,设置 Labsolar 6A 全自动进样系统自动进样,每 2 h 测试一次。光催化还原 CO₂ 系统如图 1 所示。

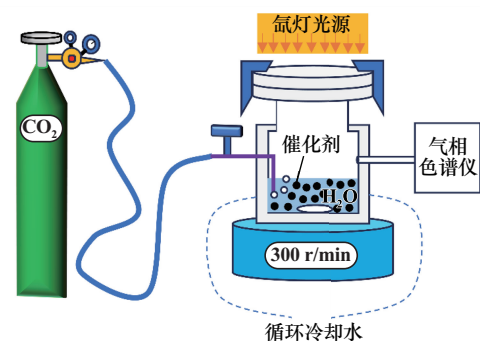
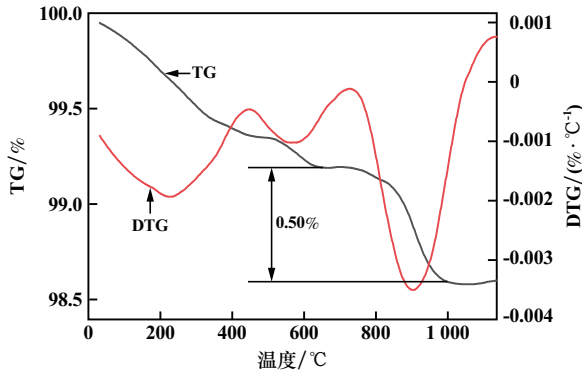


图1 光催化还原 CO₂ 系统示意图

2 实验结果与讨论

2.1 热重分析(TG)

图 2 为负载 0.334 g 碳纳米管(CNTs 质量分数 0.50%)的 TiO₂-CNTs 复合光催化剂在空气气氛下的热重分析(TG)和微分热重(DTG)曲线。

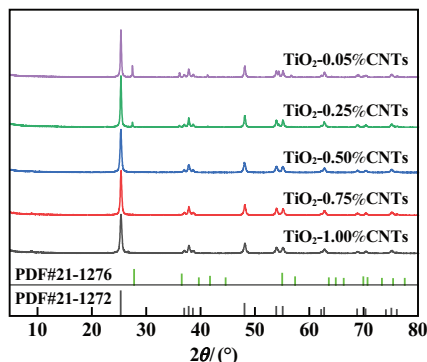
图2 TiO₂-0.50% CNTs的热重分析和微分热重曲线

从图2可以看出,30~400 °C范围内,随着温度升高,TiO₂-CNTs材料质量呈缓慢下降趋势,这是材料中水分蒸发和有机杂质碳化所致;400~550 °C时,材料质量保持稳定,没有发生明显变化,表明在此温度范围内材料中水分和有机杂质已经基本挥发完毕;550 °C时,发生有机杂质碳的氧化,质量缓慢下降,650 °C时基本完成氧化过程,之后材料质量趋于稳定;800 °C左右时,碳纳米管开始迅速氧化分解,到1 000 °C时反应结束,材料质量不再发生变化。

通过精确控制碳纳米管的负载量,可以有效调节TiO₂-CNTs复合光催化剂的热稳定性和氧化行为,为进一步优化光催化剂的性能提供了重要的实验依据。

2.2 X射线衍射(XRD)分析

图3为不同碳纳米管负载量的TiO₂-CNTs复合光催化剂XRD图谱。由图3可知,TiO₂-CNTs材料主要包含锐钛矿相(PDF#21-1272)和金红石相(PDF#21-1276)。碳纳米管负载量较低(0.05%~0.25%)时,随着碳纳米管负载量增加,金红石相衍射峰强度逐渐减弱,表明负载碳纳米管对金红石相的形成具有抑制作用;碳纳米管负载量增至0.50%及以上时,会抑制金红石相形成,这可能是碳原子渗入晶格所致;随着碳纳米管负载量进一步提高,TiO₂-CNTs材料的XRD图谱半峰宽逐渐

图3 TiO₂-CNTs复合光催化剂的XRD图谱

增宽,显示出晶粒尺寸有细微减小趋势。这可能是由于CNTs促进了晶粒的细化,进而影响了材料的微观结构。

2.3 BET比表面积测试

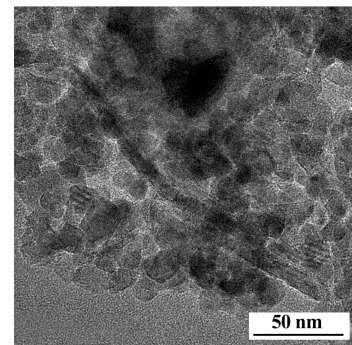
采用氮气吸附-脱附法分析TiO₂-CNTs复合光催化剂的比表面积,结果见表1。从表1可以看出,负载碳纳米管显著提升了TiO₂-CNTs材料的比表面积,从而可能增强其在催化反应中的有效活性位点。

表1 不同TiO₂-CNTs复合光催化剂的比表面积

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
TiO ₂ -0.05% CNTs	5.493
TiO ₂ -0.25% CNTs	8.332
TiO ₂ -0.50% CNTs	16.470
TiO ₂ -0.75% CNTs	21.030
TiO ₂ -1.00% CNTs	25.840

2.4 透射电子显微镜(TEM)分析

图4为TiO₂-0.50% CNTs复合光催化剂的透射电子显微镜(TEM)分析结果。从图4可以看出,碳纳米管直径约为7 nm,碳纳米管周围紧密包覆着大量近球形的TiO₂颗粒,这些颗粒的直径与碳纳米管相近。碳纳米管在TiO₂-CNTs材料中的分布密度并不高,但与TiO₂颗粒之间展现出了良好的界面结合,有助于光生载流子的有效分离和传输,从而增强整体的光催化活性。

图4 TiO₂-0.50% CNTs的TEM分析图

2.5 拉曼光谱

图5为单一TiO₂催化剂及TiO₂-0.50% CNTs复合光催化剂的拉曼光谱。锐钛矿相TiO₂催化剂的特征拉曼位移波数分别为145 cm⁻¹、399 cm⁻¹、515 cm⁻¹和639 cm⁻¹,对应于TiO₂不同振动模式。经过650 °C退火处理后,TiO₂催化剂和TiO₂-0.50% CNTs复合光催化剂均展现出了一致的拉曼位移波数,即142 cm⁻¹、393 cm⁻¹、514 cm⁻¹和635 cm⁻¹。其中,393 cm⁻¹、514 cm⁻¹和635 cm⁻¹的峰位分别对应于TiO₂的B1g、A1g和

B_{2g} 的振动模式,验证了 TiO₂ 的锐钛矿结构。两种材料峰值强度上的明显变化,表明负载 CNTs 对 TiO₂ 化学键结构产生了影响,CNTs 与 TiO₂ 之间可能形成了新的化学键或改变了原有的化学键状态。此外,TiO₂-0.50% CNTs 复合光催化剂的拉曼光谱在 1 352 cm⁻¹ 和 1 592 cm⁻¹ 处出现了小峰,分别对应 CNTs 的 D 模和 G 模振动,进一步证实了 CNTs 在 TiO₂-CNTs 材料中的成功复合。

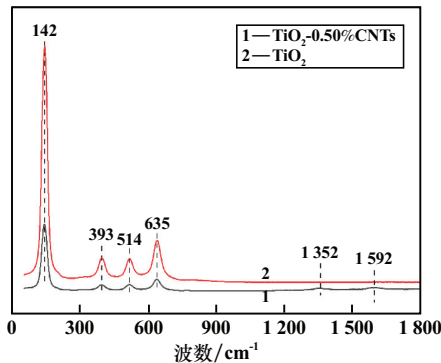


图5 TiO₂ 和 TiO₂-0.50% CNTs 的拉曼光谱

2.6 紫外-可见漫反射分析

图 6 为不同碳纳米管负载量对 TiO₂-CNTs 复合光催化剂紫外-可见漫反射光谱的影响。由图 6 可知,相比于 650 °C 退火的单一 TiO₂ 催化剂,TiO₂-CNTs 复合光催化剂在 200~800 nm 波长范围内的吸光度增强。

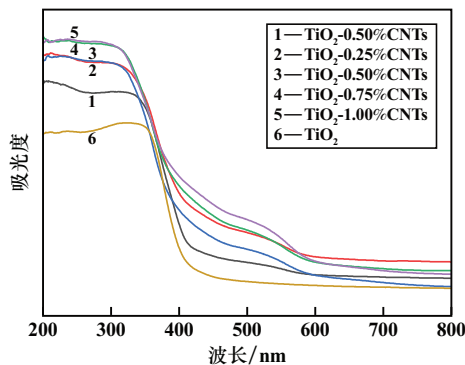


图6 TiO₂-CNTs 复合光催化剂紫外-可见漫反射光谱

随着 CNTs 掺杂量增加,TiO₂-CNTs 材料的禁带宽度逐渐减小,这可能与 CNTs 在 TiO₂ 中的掺杂效应有关,从而促进了电子从价带到导带的跃迁,增强了材料的光催化活性。在 400~600 nm 的可见光区域,随着 CNTs 负载量增加,材料吸光度随之提高,表明负载 CNTs 不仅拓宽了 TiO₂ 的光吸收范围,而且显著提升了其在可见光区域的光吸收能力。

根据 Kubelka-Munk 函数计算 TiO₂-0.75% CNTs 复合光催化剂禁带宽度为 3.11 eV。

2.7 光电化学性能分析

为了深入研究催化剂中光生电荷的转移效率,采用电化学阻抗谱(EIS)测试 TiO₂-0.50% CNTs 材料的光电化学性能,结果如图 7 所示。与单一 TiO₂ 相比,TiO₂-0.50% CNTs 材料在高频区域的电化学阻抗谱中展现出更小的圆弧半径,表明其具有较低的界面电荷转移电阻。这是利用了碳纳米管的高导电性,以及碳纳米管与纳米级 TiO₂ 之间的良好接触,共同优化了 TiO₂-CNTs 材料内部的电荷转移路径。

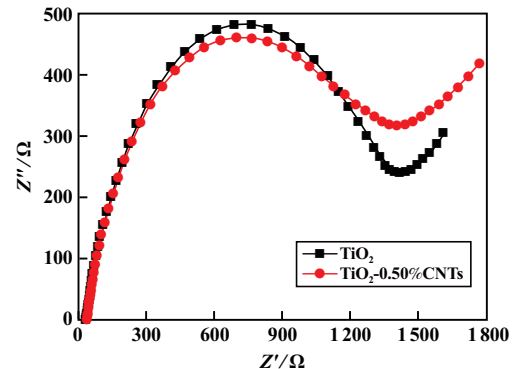


图7 TiO₂ 和 TiO₂-0.50% CNTs 的 EIS 图谱

利用光电流响应测试(*I-t* 曲线)分析载流子的分离效率,实验利用氙灯产生的光模拟自然太阳光。如图 8 所示,TiO₂-0.50% CNTs 复合光催化剂产生的光电流强度显著高于单一 TiO₂,这是因为负载碳纳米管不仅增强了材料的吸光性能,而且在微观结构上改善了电荷转移路径。此外,在多次循环测试后,TiO₂-0.50% CNTs 材料依然展现出良好的光电流响应。综上所述,负载碳纳米管显著提升了材料中电子-空穴分离效率,增强了复合材料光催化性能。

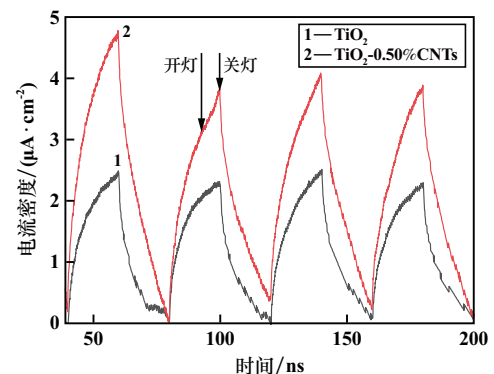
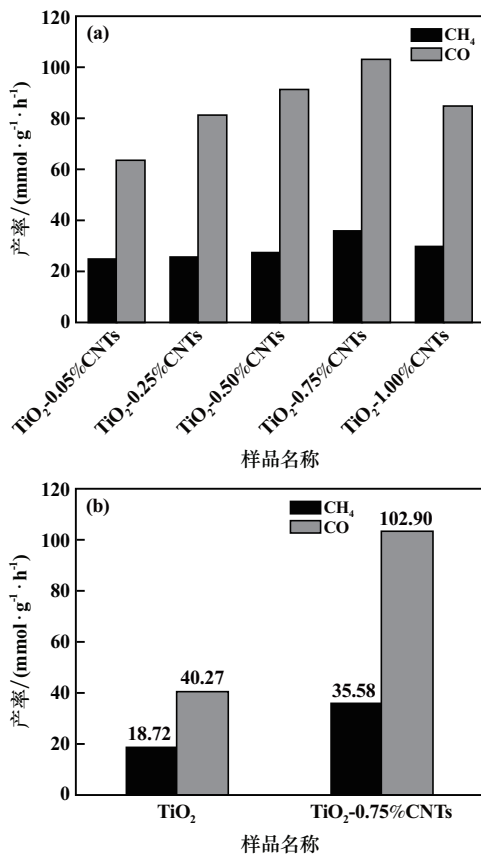


图8 TiO₂ 和 TiO₂-0.50% CNTs 的光电流响应图谱

2.8 紫外光下光催化还原 CO₂ 活性评价

紫外光下光催化还原 CO₂ 活性测试结果如图 9 所示。TiO₂-0.75% CNTs 复合光催化剂在光催化过程中产率最高,其中 CO 产率为 102.90 nmol/(g·h),CH₄

产率为 35.58 nmol/(g·h),CO 产率超过 CH₄,并随着 CNTs 负载量增加,增幅更为显著。然而,在产物中未检测出 H₂,这可能是由于其产率极低或碳纳米管的疏水性影响了产物的检测。



(a) TiO₂-CNTs 复合光催化剂的平均产率;
(b) 紫外光下 TiO₂ 和 TiO₂-0.75% CNTs 产率对比
图 9 紫外光下光催化还原 CO₂ 活性测试结果

当碳纳米管负载量为 0.05%~0.75%时,光催化效果随着碳纳米管负载量增加而提升,但当碳纳米管负载量进一步增加时,产率开始下降,推测可能是过量碳纳米管对 TiO₂ 的部分活性位点的光吸收产生遮蔽作用,从而降低了催化效率。图 9(b)显示,在相同的实验条件下,与单一 TiO₂ 相比,TiO₂-0.75% CNTs 复合光催化剂 CH₄ 平均产率提升了 90%,CO 平均产率提升了 156%。此外,进行的空白实验中未检测到任何气体产生,进一步证实了 TiO₂-CNTs 复合光催化剂在光催化还原 CO₂ 过程中的优越性。

TiO₂-CNTs 复合光催化剂的反应机理如图 10 所示。

与单一 TiO₂ 相比,TiO₂-CNTs 复合光催化剂具有较低的费米能级,促进了从 TiO₂ 激发产生的光生电子向 CNTs 的高效转移,进而有效地还原 CO₂ 生成燃料。当光照射到 TiO₂-CNTs 复合材料表面时,电子从 TiO₂ 的价带(VB)激发到导带(CB),并通过 C—O—Ti 键转

移到碳纳米管上。这一过程不仅促进了电子的传输,也抑制了电子-空穴对的复合,从而增强了光催化活性。

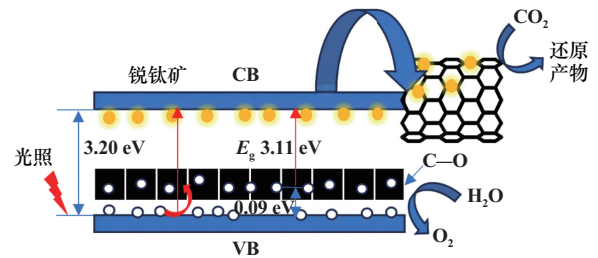


图 10 TiO₂-CNTs 复合光催化剂的反应机理示意图

在 CNTs 上,光生电子可以在众多活性位点上参与还原吸附的 CO₂ 分子,生成 CO²⁻·自由基。随后,CO²⁻·被进一步氧化为 CO,并在碳纳米管表面与吸附的 H·相互作用生成 C·自由基,最终,通过一系列的氧化还原反应,C·自由基与 H·自由基结合生成 CH₄。而 TiO₂ 价带的空穴也传递到半导体表面,把 H₂O 氧化为 OH·和 H⁺。生成 CH₄ 比生成 CO 需要更多的电子,因此更为困难,这也是实验中 CO 产率高于 CH₄ 产率的原因。

此外,在退火过程中,部分 C 原子可能渗入 TiO₂ 晶格之中,不仅影响了金红石相的形成,还可能通过 C—O 键在 TiO₂ 的导带和价带之间形成新的能带^[10],导致材料吸收带边的红移,从而拓宽了材料对光的响应范围,增加了可见光区域的光吸收能力。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-CNTs 复合光催化剂,TiO₂-0.75% CNTs 复合光催化剂光催化还原 CO₂ 的产率最高,其中 CO 产率为 102.9 nmol/(g·h),CH₄ 产率为 35.58 nmol/(g·h)。相比于单一 TiO₂ 催化剂,TiO₂-CNTs 复合光催化剂 CO、CH₄ 平均产率分别提升了 156%和 90%。

2) 负载碳纳米管能扩大光响应范围,使光吸收峰红移。

3) 负载碳纳米管有效降低了光生电子的传输阻力,提升了 TiO₂-CNTs 材料的比表面积和表面活性位点数量,形成的复合结构抑制了电子-空穴对复合,这也是 TiO₂-CNTs 材料光催化还原 CO₂ 能力提高的主要原因。

参考文献:

- [1] ARMAROLI N, BALZANI V. Energy for a sustainable world: from the oil age to a sun-powered future[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011. (下转第 162 页)

参考文献:

- [1] 王郁,王俊升,薛程鹏,等. 微合金化对铝合金高温析出相影响的研究进展[J]. 航空制造技术, 2021,64(15):68-77.
- [2] 傅成聪,郑钰,郭怡,等. 超细晶 Cu/Al 异种材料搅拌摩擦焊组织与性能研究[J]. 铜业工程, 2023(3):32-39.
- [3] 顾刚. 断续时效对 2519A 铝合金组织、力学性能和抗冲击性能的影响[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [4] 潘一帆,郭桦,苑伟,等. 海洋工程及船用 ZCuAl₉Fe₄Ni₄Mn₂ 铜合金的腐蚀疲劳性能研究[J]. 铜业工程, 2023(3):70-74.
- [5] 郭国文. 高强韧铸造铝合金材料及其挤压铸造技术的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- [6] 金长庚.《铸造铝合金金相图谱》介绍[J]. 航空材料, 1986(1):56.
- [7] 张晗,郝启堂,李新雷,等. 热处理工艺对 Al-Cu-Mn-Mg 合金微观组织与力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2023,44(3):58-67.
- [8] LIU K, CAO X, CHEN X G. Solidification of iron-rich intermetallic phases in Al-4.5Cu-0.3Fe cast alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2011,42(7):2004-2016.
- [9] DEANE K, SANDERS P. Effect of Zr additions on thermal stability of Al-Cu precipitates in as-cast and cold worked samples [J]. Metals, 2018,8(5):331.
- [10] CHEN Z, CHEN P, LI S. Effect of Ce addition on microstructure of Al₂₀Cu₂Mn₃ twin phase in an Al-Cu-Mn casting alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012,532:606-609.
- [11] LIAO H, TANG Y, SUO X, et al. Dispersoid particles precipitated during the solutionizing course of Al-12wt% Si-4wt% Cu-1.2wt% Mn alloy and their influence on high temperature strength[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017,699:201-209.
- [12] LI X, CHEN X, FENG Y, et al. Characterization and theoretical calculations of the T(Al₂₀Cu₂Mn₃)/Al interface in 2024 alloys: TEM and DFT studies[J]. Vacuum, 2023,210:111884.
- [13] SHEN Z, DING Q, LIU C, et al. Atomic-scale mechanism of the $\theta'' \rightarrow \theta'$ phase transformation in Al-Cu alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017,33(10):1159-1164.
- [14] BOURGEOIS L, MEDHEKAR N V, SMITH A E, et al. Efficient atomic-scale kinetics through a complex heterophase interface [J]. Physical Review Letters, 2013,111(4):046102.
- [15] BAHL S, XIONG L, ALLARD L F, et al. Aging behavior and strengthening mechanisms of coarsening resistant metastable θ' precipitates in an Al-Cu alloy [J]. Materials & Design, 2021,198:109378.
- [16] MILLIGAN B, MA D, ALLARD L, et al. Crystallographic orientation-dependent strain hardening in a precipitation-strengthened Al-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2021,205:116577.
- [17] MONDOL S, MAKINENI S K, KUMAR S, et al. Enhancement of high temperature strength of 2219 Alloys through small additions of Nb and Zr and a novel heat treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2018,49(7):3047-3057.
- [18] SU Z, XIAO Z, ZENG Z, et al. Microstructure and mechanical properties of squeeze-cast Al-5.0Cu-1Mn-based alloys with different Ni content[J]. Materials & Design, 2023,229:111901.
- [19] WANG J, LIU Z, BAI S, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of the electron-beam welded joints of cast Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Materials Science & Engineering: A, 2021,801:140363.
- [20] HU Z, ZHANG H, ZHU H, et al. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of AlCu5MnCdVA aluminum alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019,759:154-166.

引用本文: 宋转转,尹登峰,王华,等. Cu 含量及热处理对 Al-Cu-Mn 合金显微组织及力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):156-162.

(上接第 155 页)

- [2] 周晓燕,汤洪波,周健. Ag-AgI/Bi₂WO₆ 光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):152-155.
- [3] INOUE T, FUJISHIMA A, KONISHI S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. Nature, 1979,277:637-638.
- [4] 张一兵,陈楠. 紫外光照下改性 A-TiO₂ 降解番红花红 T[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):133-137.
- [5] YANG X N, CUI F Y. Stability of nano-sized titanium dioxide in an aqueous environment: effects of pH, dissolved organic matter and divalent cations[J]. Water Science and Technology, 2013,68(2):276-282.
- [6] 薛丽梅,张风华,樊惠娟,等. C-TiO₂ 光催化还原 CO₂ 的实验研究[J]. 矿冶工程, 2011,31(1):84-87.
- [7] 唐兰勤,贾茵,朱志尚,等. 光催化二氧化碳还原研究进展[J]. 物理学进展, 2021,41(6):254-263.
- [8] 姜海洋,刘慧玲. 半导体复合材料光催化还原 CO₂ 的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022,50(7):2024-2055.
- [9] 张柯,王海旺,刘可凡,等. 碳基材料复合半导体光催化剂的制备及应用研究进展[J]. 炭素, 2020,1(1):23-35.
- [10] OLOWOYO J O, KUMAR M, JAIN S L, et al. Insights into reinforced photocatalytic activity of the CNT-TiO₂ nanocomposite for CO₂ reduction and water splitting[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019,123(1):367-378.

引用本文: 张瀚文,习小明,卓晓军,等. TiO₂-CNTs 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):151-155.