

杨娟,郝静怡,魏建平,等. 吸附型复合催化剂光催化消除煤矿瓦斯的机理[J]. 煤炭学报,2018,43(8):2250-2255. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.0186

YANG Juan,HAO Jingyi,WEI Jianping, et al. Mechanism on photocatalytic elimination of coal-mine gas over adsorption-type composite catalysts[J]. Journal of China Coal Society,2018,43(8):2250-2255. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2018.0186

吸附型复合催化剂光催化消除煤矿瓦斯的机理

杨娟^{1,2,3},郝静怡^{1,2},魏建平^{1,2,3},王云刚^{1,2,3},戴俊^{1,2}

(1. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地,河南焦作 454000; 2. 河南理工大学安全科学与工程学院,河南焦作 454000; 3. 煤炭安全生产河南省协同创新中心,河南焦作 454000)

摘要:为研究自制的氧化镓/煤基活性炭吸附型催化剂(15% Ga₂O₃/AC)光催化消除矿井瓦斯机理,开展了复合催化剂光助消除模拟矿井瓦斯中甲烷气体的实验。采用X-射线衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)、N₂吸附-脱附技术对催化剂的复合效果、微观界面结构、孔体积、孔径分布和比表面进行表征,利用荧光发射谱、电子自旋共振谱(ESR)对光生电荷分离、光电子迁移和活性物种的产生进行测定;结合对甲烷降解动力学的分析可知,15% Ga₂O₃/AC可循环多次用于低浓度煤矿瓦斯的光助消除,煤基活性炭在增强复合催化剂对CH₄分子吸附能力的同时还促进光生电荷分离以产生更多光空穴(h⁺)和超氧自由基(O₂⁻),使CH₄经h⁺抽氢产生的·CH₃进一步被O₂⁻氧化,提高催化剂消除瓦斯性能,为利用光氧化技术治理矿井局部瓦斯提供理论依据。

关键词:瓦斯;机理研究;光催化;煤基活性炭;复合催化剂

中图分类号:TD712

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2018)08-2250-06

Mechanism on photocatalytic elimination of coal-mine gas over adsorption-type composite catalysts

YANG Juan^{1,2,3},HAO Jingyi^{1,2},WEI Jianping^{1,2,3},WANG Yungang^{1,2,3},DAI Jun^{1,2}

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. The Collaborative Innovation Center of Coal Safety Production of Henan, Jiaozuo 454000, China)

Abstract:To investigate the mechanism for the photocatalytic degradation of coal-mine gas over self-made adsorption-type composite catalyst (15% Ga₂O₃/AC), the experiments of photo-assisted removing methane in simulated coal-mine gas are carried out. The compound effect, interfacial microstructure, pore volume, pore size distribution and specific surface area of composite catalysts are characterized by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and low temperature N₂ adsorption-desorption technique, respectively. The separation of photo-induced charge carriers, the transfer of photo-generated electrons and the generation of reactive species are studied by using photoluminescence spectrum (PLs) and electron spin resonance (ESR) spectra. Based on the analysis of methane degradation kinetics, the effective photo-assisted degradation of low concentration coal-mine gas can be implemented repeatedly, keeping almost unchanged removal efficiency. The introduction of coal-based AC can enhance the adsorption of methane, meanwhile improve the separation of photo-generated charge carriers, which contributes to produ-

收稿日期:2018-02-04 修回日期:2018-06-14 责任编辑:毕永华

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1704129);中国博士后科学基金资助项目(2017M622344);教育部创新团队发展支持计划资助项目(IRT_16R22)

作者简介:杨娟(1981—),女,河南新乡人,副教授,博士。E-mail:yangjuan@hpu.edu.cn

通讯作者:戴俊(1980—),男,河南信阳人,副教授,硕士。E-mail:daijun@hpu.edu.cn

cing more photo-hole(h^+) and superoxide radical($O_2^{\cdot -}$). The generated $\cdot CH_3$ via CH_4 hydrogen abstraction by h^+ is further oxidized through the reaction with $O_2^{\cdot -}$, promoting the removal efficiency of methane. These results provide a theoretical basis for the gas control in the local region of coal mine using photo-oxidation technology.

Key words: coal-mine gas; mechanism study; photo-catalysis; coal-based activated carbon; composite catalyst

随着能源需求的不断扩大,煤矿开采不断向纵深发展,瓦斯灾害事故频繁发生,瓦斯也因此被称为我国煤矿安全的“第一杀手”。尤其对一些矿井瓦斯易积聚区域,如综采工作面上隅角、井下钻场、避难硐室、抽采泵房与井下配气房等局部区域,采用常规的矿井通风等物理方法很难将瓦斯治理到安全浓度以下。

在煤矿安全与瓦斯治理领域,光催化消除瓦斯的研究才刚起步,本课题组前期围绕高级催化氧化技术在煤矿瓦斯治理领域的应用开展了系列研究,取得了一定的成效^[1-2],实验结果表明 Fenton 试剂产生的羟基自由基对甲烷有一定的氧化分解能力^[3],催化剂 ZSM-5 分子筛在真空紫外光照射下可氧化分解甲烷^[4],氧化镓/煤基活性炭复合催化剂(Ga_2O_3/AC)可催化消除煤矿瓦斯^[5]。在能源气体吸附与存储领域,活性炭等多孔材料对甲烷气体的吸附性能与作用机制等方面也有一些研究^[6]。但单一光催化活性组分由于比表面较低,对非极性分子如甲烷的捕获能力较弱,使得其光降解效率不高。将吸附性能优异的碳材料与光催化纳米颗粒复合,可提高对有害物质的催化去除效率^[7-8],如刘浩等将 TiO_2 负载于多壁碳纳米管表面,可有效降低电子-空穴复合的几率,提高 TiO_2 光催化脱硝能力^[9]。同时,吸附与光催化协同作用机理研究可为吸附强化的有害物质光降解消除体系的构建提供重要的理论支持。

笔者采用自制的吸附-氧化双效催化剂在紫外光照射下消除模拟矿井瓦斯,利用 X-射线衍射、透射电镜、低温 N_2 吸附-脱附(BET)、电子自旋共振(ESR)、荧光发射谱等手段对吸附型复合催化剂的吸附-光降解耦合作用机理进行深入研究,为绿色高效消除煤矿瓦斯提供新思路,对防治煤矿瓦斯灾害具有重要的意义和应用前景。

1 实验及效果

1.1 实验方法

采用溶胶-凝胶法与浸渍过程制备氧化镓与煤基活性炭复合的吸附型催化剂,结合本课题组前期研究结果(文献[5])选取复合催化剂 15% Ga_2O_3/AC ($Ga_2O_3 : AC = 15 : 100$)对模拟矿井瓦斯混合气体(CH_4, N_2, O_2)进行甲烷消除实验。图 1 为实验装

置示意图,实验过程中将冷却套筒接通循环冷凝水以控制反应温度为 $25 \pm 1^\circ C$,首先将内置有催化剂的石英光反应器抽至真空状态,将配制的含甲烷气体充入反应器至常压,并于黑暗处放置 2 h,以达到甲烷与催化剂间的吸附平衡。然后开启紫外灯,每隔一段时间使用气体阀门微量进样器从反应器中取样,采用气相色谱(Thermo ISQ/TCD)监测瓦斯气体中甲烷残余浓度与甲烷消除产物。

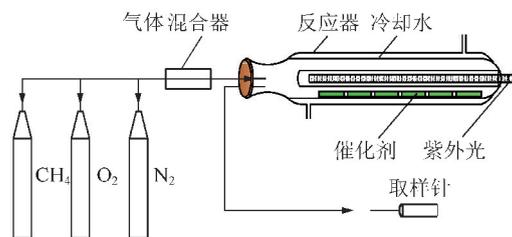


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1.2 实验效果

为了考察复合煤基活性炭对瓦斯消除性能的影响,首先对比了纯 Ga_2O_3 与 15% Ga_2O_3/AC 对甲烷体积分数为 3.5% 的模拟矿井瓦斯的消除效果,由图 2(a)可知,15% Ga_2O_3/AC 复合催化剂对甲烷的消除效果明显优于纯 Ga_2O_3 。不同甲烷初始体积分数的矿井瓦斯光催化消除效果如图 2 所示。气相光催化反应常采用 L-H 动力学模型(Langmuir-Hinshelwood)来描述,为了避免气体起始体积分数以及复合催化剂暗吸附对气体光降解消除效率的影响,吸附型复合催化剂消除瓦斯的光催化反应动力学可简化为拟一级动力学^[10-12],其速率方程表达式为

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't \quad (1)$$

其中, k' 为拟一级反应速率常数, min^{-1} ; C_0 为达到暗吸附平衡时的甲烷浓度; C 为光照 t 时刻对应体系中的甲烷浓度,归一化处理得到的 C/C_0 随反应时间 t 的关系曲线如图 2(a)所示。 $\ln(C_0/C)$ 与反应时间 t 的线性关系如图 2(b)所示,其直线斜率即为拟一级反应速率常数。

由图 2(b)可知,不同甲烷初始浓度的矿井瓦斯光催化消除反应均遵循拟一级动力学规律,当甲烷初始体积分数从 1.0% 增加到 18.0%,其表观速率常数 k' 分别为 0.023 8, 0.020 5, 0.016 4, 0.013 7 和

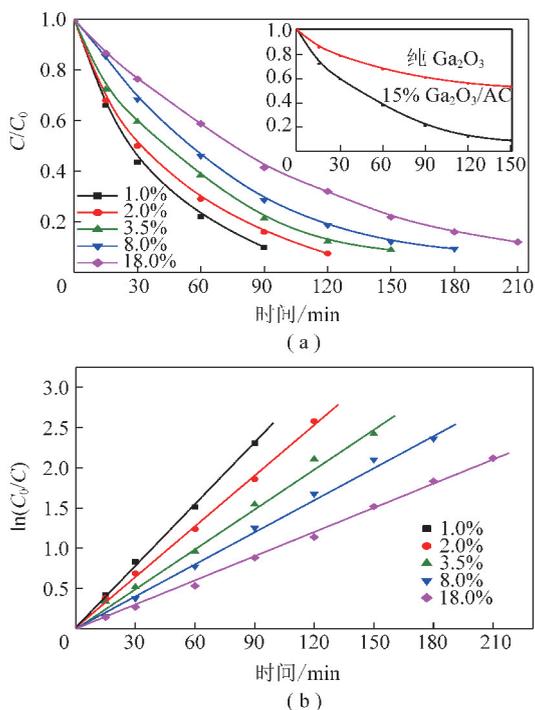


图2 甲烷体积分数对模拟瓦斯光催化消除效果的影响及动力学曲线

Fig. 2 Effect of CH_4 concentrations on photocatalytic removal of coal-mine gas and kinetics plots

0.0102 min^{-1} (相关系数均大于 0.995)。这清楚地表明,与传统热催化反应相比,光催化技术的优势在于其更易于消除低浓度气相甲烷。传统的热催化反应在反应物浓度较低时通常表现出较差的催化活性。对于煤矿井下钻场而言,半个小时内就可将瓦斯超限体积分数(1%)治理到安全体积分数(0.5%)以下,既可减轻工作强度、提高工作效率,又可防止瓦斯超限事故的发生。

同时,对甲烷消除产物进行了测定,结果表明甲烷光催化氧化的主要含碳产物为 CO_2 ,从图 3(a) 可看出,随光氧化反应的进行,体系中甲烷体积分数逐渐降低, CO_2 物质的量浓度逐渐升高,且没有检测到一氧化碳、乙烷等含碳物质。对于初始体积分数为 3.5% 的瓦斯气体,暗吸附 2 h 后甲烷体积分数降低了约 23%,为了研究产物 CO_2 对甲烷吸附与催化消除的影响,配置了甲烷与 CO_2 体积比均为 3.5% 的混合气体,分别测定了甲烷与 CO_2 在复合催化剂表面的吸附,结果如图 3(b) 所示,由于 CO_2 与甲烷间存在竞争性吸附,在 CO_2 存在的条件下使得甲烷在催化剂表面的吸附减弱(暗吸附 2 h 后甲烷体积分数降低了约 13%)。尽管 CO_2 对甲烷的表面吸附有一定的抑制效应,但对甲烷的光催化消除效率影响不大,如图 3(b) 所示,这表明光催化氧化是甲烷的主要消除途径。

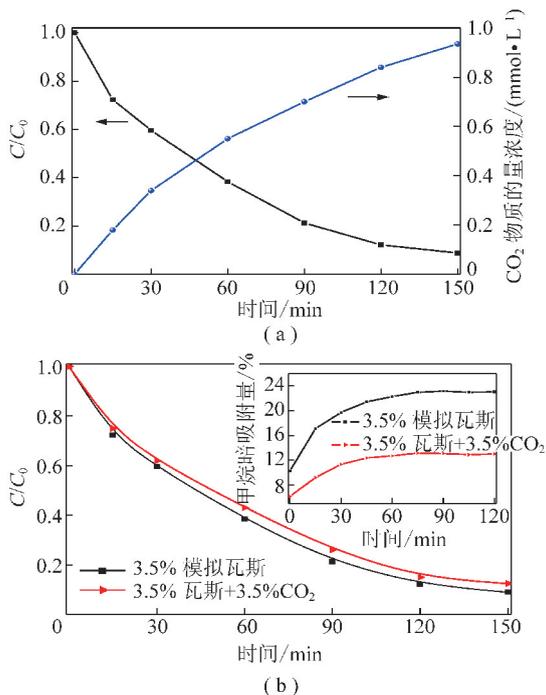


图3 3.5% 的瓦斯光催化消除效果及 CO_2 对 CH_4 表面吸附与消除效果的影响

Fig. 3 Photocatalytic elimination of CH_4 for 3.5% simulated gas and the effect of CO_2 on CH_4 photocatalytic elimination and surface adsorption

吸附型复合催化剂的稳定性及循环使用性能是影响其实际应用效果的关键因素。为测试自制吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$) 的稳定性及循环使用效果,使用同一催化剂对甲烷体积分数为 2.0% 的模拟瓦斯气体进行了 25 次光催化消除瓦斯的循环实验,结果如图 4 所示。

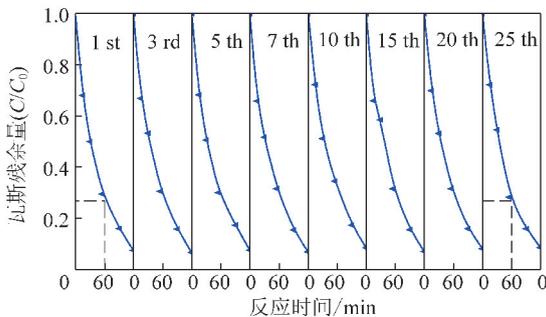


图4 光催化消除瓦斯的稳定性实验

Fig. 4 Recycled test for photocatalytic degradation of coal-mine gas

图 4 显示对 CH_4 体积分数为 2.0% 的瓦斯气体,60 min 可消除约 73% 的 CH_4 ,延长实验时间至 120 min 可消除约 92% 的 CH_4 ,且在 25 次循环实验后,吸附型复合催化剂的催化活性几乎没有改变,经对新制催化剂和使用过的催化剂的晶体结构和化学组成进行 X-射线衍射和能谱分析也未发现明显变

化。可见,吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)可循环多次用于低浓度煤矿瓦斯的光助消除。

2 分析与机理

2.1 分析方法

吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)的晶体结构采用 X-射线衍射谱(XRD)进行表征,结果如图 5 所示。在 AC 的 XRD 谱图中, $2\theta=25.4^\circ, 43.7^\circ$ 处的较弱且宽的衍射峰,表明 AC 为无定型结构;纯 Ga_2O_3 的 XRD 谱图中, $2\theta=35.4^\circ, 64.5^\circ$ 处的较强峰和 $2\theta=31.7^\circ, 43.7^\circ$ 处的较弱峰分别归属于氧化镓(单斜晶相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)的(111),(512)晶面和(002),(311)晶面^[13-14];对于 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的 XRD 谱图,同时出现了 AC 与 Ga_2O_3 的特征衍射峰,表明采用 1.1 节中的制备方法可成功将煤基 AC 与 Ga_2O_3 颗粒有效复合。活性炭的复合有利于 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 CH_4 分子的捕捉并在其表面形成一定的浓度梯度,改善气相反应过程中传质作用的局限性。

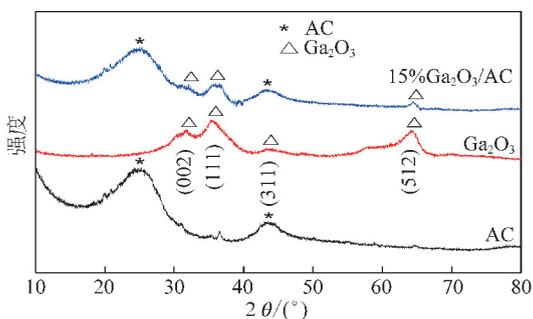
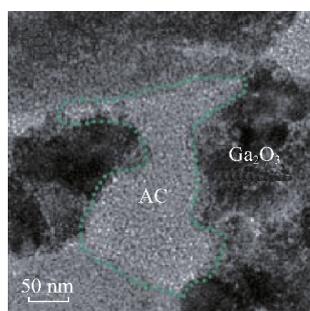


图 5 AC, Ga_2O_3 , 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的 XRD 谱图

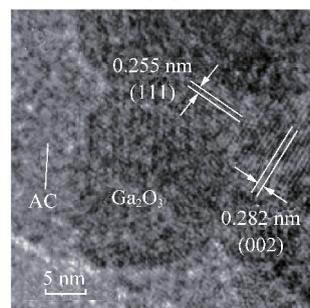
Fig. 5 XRD patterns of pure AC, Ga_2O_3 and 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ composites

为进一步证实吸附型复合催化剂中 AC 与 Ga_2O_3 晶粒的复合效果,对其进行高分辨透射电镜(HRTEM)测试,结果如图 6 所示。图 6(a)的 TEM 照片表明纳米级 Ga_2O_3 (黑斑)均匀地沉积在 AC(灰斑)表面,且两者形成了紧密的界面接触,有助于 CH_4 分子由 AC 表面向 Ga_2O_3 催化活性位的扩散与迁移; Ga_2O_3 颗粒无明显团聚现象,可保证较多催化活性位的暴露;图 6(b)中的晶格条纹间距为 0.282 nm 和 0.255 nm,与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的(002)和(111)晶面间距相匹配^[15]。

催化剂的比表面积是影响异相光催化性能的重要因素,其孔结构及比表面可采用 N_2 吸附-脱附实验测定,各样品的比表面积及孔径分布见表 1。由表 1 可知,纯 Ga_2O_3 的 BET 比表面积与总孔体积分别为 $101 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.125 \text{ cm}^3/\text{g}$;与 AC 复合后,15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的 BET 比表面积、总孔体积与微孔体积均有较大程度的提高,这主要应归因于 AC 的高 BET 比表面积



(a)



(b)

图 6 用于表征复合催化剂微观形貌的 TEM 照片

Fig. 6 TEM and HRTEM images of composite catalyst (15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)

与丰富的孔结构。复合催化剂丰富的孔结构不仅能保证其具有更多吸附位点,同时结合 TEM 结果可知 Ga_2O_3 颗粒主要分布于 AC 表面,形成更多暴露的光催化反应中心,保证其具有更高的光降解性能^[16]。

表 1 不同样品的孔结构分布与比表面积

Table 1 Pore structure and specific surface area of different samples

催化剂	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积 V_M / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH 平均 孔径/nm
Ga_2O_3	101	0.125	0.017	3.85
AC	907	0.618	0.269	1.61
15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$	685	0.237	0.025	3.48

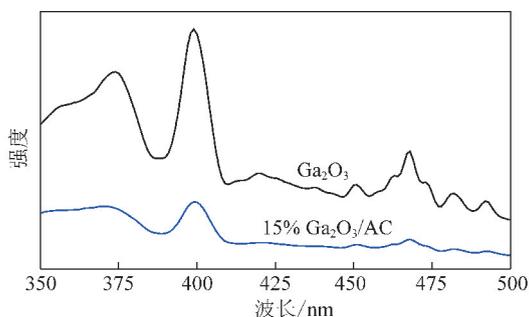


图 7 纯 Ga_2O_3 与复合样品 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的荧光光谱图

Fig. 7 Photoluminescence spectra of pure Ga_2O_3 and 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ composite sample

荧光发射谱是由光生电子与光生空穴的再复合过程

产生的,因此荧光光谱的峰强度代表光生电荷的复合程度,较低的荧光发射峰强度表明光生电子与空穴的有效分离,这有利于后续界面反应的进行。图 7 给出了纯 Ga_2O_3 与 15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的荧光光谱图,与纯 Ga_2O_3 相比,煤基活性炭的引入没有产生新的荧光信号峰,而原荧光峰强度则发生显著降低,表明与 AC 复合可使 Ga_2O_3 荧光光谱强度降低,这主要归因于 AC 的导电性可使光生电子(e^-)发生快速迁移,进而使复合催化剂具有较高的光生电荷分离效率,以保证其对低浓度瓦斯的有效消除。

光生电子(e^-)、光生空穴(h^+)以及与催化剂表面吸附的氧气、水反应生成的超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是光催化氧化气相污染物的主要活性物种。为了研究光催化机制及检测活性物种的产生,常采用电子自旋共振(ESR)技术进行电子和自由基检测。在对复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)进行 ESR 表征时,选择四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)做为光生电子的自旋标记物,选择二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)做为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的自旋捕获剂^[17-18]。光生空穴(h^+)是光催化氧化反应最主要的氧化活性物种,其产生可由被检测到的电子信号所证实;当与半导体的电子发生作用后,TEMPO 的 ESR 三重峰将减弱甚至消失^[18],通过观察三重峰强度的变化即可知光生电子(e^-)与光生空穴(h^+)的产生量,由图 8(a)可知吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)由于 AC 能够快速迁移光生电子,相比 Ga_2O_3 更有利于光生电子与光生空穴的快速分离,以产生更多的 e^- 和 h^+ 。同理,DMPO 捕获的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特征峰如图 8(b)所示,15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生量是纯 Ga_2O_3 的 3 倍左右^[18],说明活性炭的引入可显著增强催化剂产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的量。

2.2 机理分析

综合以上分析方法可知,吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)在紫外光驱动下通过动态吸附-催化氧化可实现对瓦斯的有效消除,其高效瓦斯消除性能取决于两个方面,一是 AC 对 CH_4 分子的强吸附能力,同时 AC 与 Ga_2O_3 之间的复合界面有助于吸附在 AC 表面的 CH_4 分子向 Ga_2O_3 催化活性位的扩散与迁移,在复合催化剂表面形成一定的浓度梯度,从而改善光催化气相反应过程中传质作用的局限性;二是 AC 的导电性可使电子发生迅速迁移,使紫外光激发 Ga_2O_3 产生的光电子(e^-)与光空穴(h^+)快速分离以产生更多的氧化活性物种,提高其光催化活性。由此可以提出如图 9 及式(2)~(5)所示的光催化消除

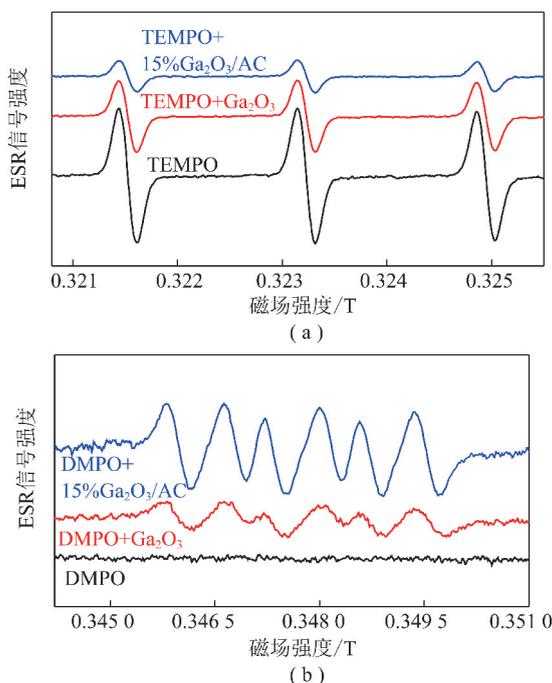


图 8 TEMPO 和 DMPO/ $\text{O}_2^{\cdot-}$ 加合物的电子自旋共振信号

Fig. 8 Electron spin resonance signals of TEMPO and DMPO/ $\text{O}_2^{\cdot-}$ adducts

瓦斯机理, Ga_2O_3 纳米颗粒在紫外光照射下产生光生电子(e^-)与光生空穴(h^+)(式(2)), e^- 与复合催化剂表面吸附的 O_2 反应产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式(3)),经 h^+ 抽氢反应产生的 $\cdot\text{CH}_3$ (式(4))进一步被 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 所氧化,生成二氧化碳和水(式(5))。AC 的引入可增强甲烷的吸附、光生电荷分离、活性物种产生,进而提高催化剂消除瓦斯性能。

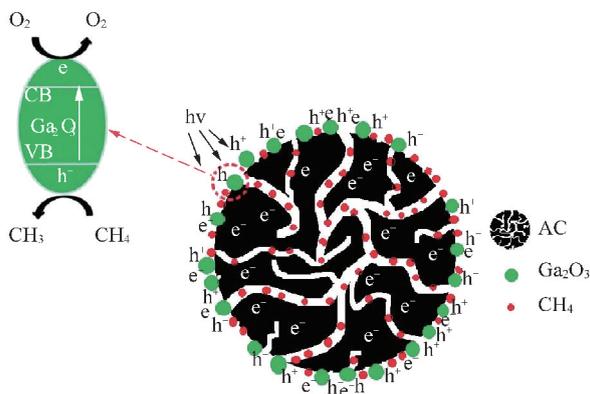
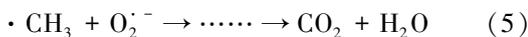
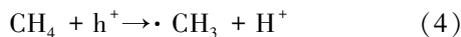
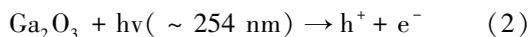


图 9 瓦斯气体在复合催化剂表面的光助消除机理

Fig. 9 Proposed photocatalytic elimination mechanism of coal-mine gas over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$ composites

3 结 论

(1) 吸附型复合催化剂(15% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{AC}$)可用于低浓度煤矿瓦斯的光助消除,且可保持长时间有效的瓦斯去除效率,对于 CH_4 体积分数为 2.0% 的瓦斯气体,60 min 可消除约 73% 的 CH_4 。

(2) 吸附型复合催化剂由纳米级 Ga_2O_3 颗粒在 AC 表面沉积复合而成,两者形成的紧密界面接触有助于 AC 捕捉的 CH_4 分子向 Ga_2O_3 活性位的扩散与迁移;同时可保证更多催化活性位的暴露,使复合催化剂具有更高的光催化活性。

(3) 吸附型复合催化剂由于 AC 的导电性能够迅速迁移光生电子(e^-),在增强光生电子(e^-)与光生空穴(h^+)分离的同时可显著增强 O_2^- 的产生量,以保证复合催化剂可提供更多的光生空穴(h^+)和超氧自由基(O_2^-)。

(4) 复合光催化剂吸附-光催化协同消除瓦斯的机理是被吸附的 CH_4 经 h^+ 抽氢反应产生 $\cdot\text{CH}_3$,并进一步被 O_2^- 氧化,生成二氧化碳和水。

参考文献 (References):

[1] 魏建平,王政锦,戴俊. Fenton 试剂氧化降解瓦斯试验研究[J]. 河南理工大学学报:自然科学版,2013,32(1):1-5.
WEI Jianping, WANG Zhengjin, DAI Jun. Experimental study of coal-mine gas degradation using Fenton oxidative reaction system [J]. Journal of Henan Polytechnic University: National Science, 2013, 32(1):1-5.

[2] 魏建平,戴俊,王政锦,等. Fenton 试剂氧化降解甲烷的动力学规律[J]. 煤炭学报,2013,38(9):1597-1603.
WEI Jianping, DAI Jun, WANG Zhengjin, et al. Research on kinetic law of methane degradation with Fenton reagent [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(9):1597-1603.

[3] 魏建平,王政锦,戴俊. Fenton 试剂氧化降解瓦斯的反应动力学[J]. 中国矿业大学学报,2013,42(5):741-746.
WEI Jianping, WANG Zhengjin, DAI Jun. Kinetics of methane degradation with Fenton reagent [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(5):741-746.

[4] 戴俊,刘雯,杨娟,等. ZSM-5 分子筛光催化降解瓦斯试验研究[J]. 中国矿业大学学报,2015,44(5):829-835.
DAI Jun, LIU Wei, YANG Juan, et al. Experimental study on photocatalytic degradation of coal-mine gas with ZSM-5 zeolite catalyst [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(5):829-835.

[5] 张雨浓,戴俊,魏建平,等. 一种复合催化剂及其光催化降解煤矿瓦斯的性能研究[J]. 中国安全生产科学技术,2016,12(10):12-17.
ZHANG Yunong, DAI Jun, WEI Jianping, et al. Study on composite photocatalysts and its photodegradation activity for coal-mine gas

[J]. Journal of Safety Science & Technology, 2016, 12(10):12-17.

[6] PAN H Y, Yi Y, LIN Q, et al. Effect of surface chemistry and textural properties of activated carbons for CH_4 selective adsorption through low-concentration coal bed methane [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61:2120-2127.

[7] 刘志强. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{NCF}$ 复合催化剂对甲基橙的光催化脱色研究[J]. 中国安全生产科学技术,2008,4(5):134-137.
LIU Zhiqiang. Photocatalytic decolorization of methyl orange by $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{NCF}$ complex catalysts [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2008, 4(5):134-137.

[8] 刘姝,邹丛阳,吴宇,等. 石墨烯掺杂铁酸盐降解有机污染物研究进展[J]. 环境科学与技术,2015,38(12Q):220-225.
LIU Shu, ZOU Congyang, WU Yu, et al. Progress of graphene doping ferrite in the degradation of organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(12Q):220-225.

[9] 刘浩,张海茹,杨宏旻. 多壁碳纳米管负载 TiO_2 的光催化脱硝性能[J]. 催化学报,2014,35(1):66-77.
LIU Hao, ZHANG Hairu, YANG Hongmin. Photocatalytic removal of nitric oxide by multi-walled carbon nanotubes-supported TiO_2 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1):66-77.

[10] SHANG J, DU Y G, XU Z L. Photocatalytic oxidation of heptanes in the gas-phase over TiO_2 [J]. Chemosphere, 2002, 46(1):93-99.

[11] WANG K H, HSICH Y H, LIN C H, et al. The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase [J]. Chemosphere, 1999, 39(9):1371-1384.

[12] OBEE T N, BROWN R T. TiO_2 photocatalysis for indoor air applications; Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5):1223-1231.

[13] JIN S Q, WANG X, WANG X L, et al. Effect of phase junction structure on the photocatalytic performance in overall water splitting: Ga_2O_3 photocatalyst as an example [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119:18221-18228.

[14] HOU Y D, WANG X C, WU L, et al. Efficient decomposition of benzene over a beta- Ga_2O_3 photocatalyst under ambient conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40:5799-5803.

[15] LI X F, Zhen X Z, Meng S G, et al. Structuring beta- Ga_2O_3 photonic crystal photocatalyst for efficient degradation of organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47:9911-9917.

[16] LIU D D, Wu Z S, Tian F, et al. Synthesis of N and La co-doped TiO_2/AC photocatalyst by microwave irradiation for the photocatalytic degradation of naphthalene [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676:489-498.

[17] SCHRAUBEN J N, HAYOUN R, VALDEZ C N, et al. Titanium and zinc oxide nanoparticles are proton-coupled electron transfer agents [J]. Science, 2012, 336:1298-1301.

[18] FU H B, Zhang L W, Zhang S C, et al. Electron spin resonance spin-trapping detection of radical intermediates in N-doped TiO_2 -assisted photodegradation of 4-chlorophenol [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110:3061-3065.