

纤蛇纹石/酸浸二氧化硅负载 TiO₂ 复合材料的结构性能及其降解罗丹明 B 的实验研究

曹曦¹, 传秀云², 李爱军², 黄杜斌²

(1. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 以天然纳米矿物纤蛇纹石和酸浸二氧化硅为载体, 钛酸四丁酯为钛源, 在室温条件下采用溶胶-凝胶法, 制备了负载 TiO₂ 的复合光催化材料。采用气体吸附、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等方法对载体和不同温度煅烧得到的样品进行微观形貌和结构分析, 并在紫外光照射下, 以 10 mg/L 罗丹明 B 为目标污染物评价不同样品的光催化活性。结果表明, 750℃ 煅烧的酸浸二氧化硅负载 TiO₂ 复合材料的光催化性能最好, 光照 40 min 对罗丹明 B 的去除率达到 91.57%, 载体良好的吸附能力能够促进污染物的降解。

关键词: 纤蛇纹石; 酸浸二氧化硅; TiO₂; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: TD98; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0800-07

Structures of TiO₂-loaded chrysotile/leached silica composites and the experimental study of their photocatalytic decomposition properties of Rhodamine B

CAO Xi¹, CHUAN Xiu-yun², LI Ai-jun² and HUANG Du-bin²

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, TiO₂ was loaded onto natural nano mineral chrysotile/leached silica by using hydrolysis of tetrabutyl titanate at room temperature using sol-gel method. The morphological properties and microstructure of the supporters and catalysts at different calcination temperatures were characterized by N₂ adsorption/desorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic reactivities of these different catalysts were investigated by UV-assisted degradation of 10 mg/L Rhodamine B. The results show that the TiO₂-loaded silica calcined at 750℃ exhibits significantly excellent reactivity with the removal rate of Rhodamine B up to about 91.57% after irradiation for 40 min, the good adsorption capabilities of the supporters can also contribute to the removal rate of Rhodamine B.

Key words: chrysotile; leached silica; TiO₂; photocatalytic; Rhodamine B

Fund support: National Natural Science Foundation of China (51774016); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2017M610017)

二氧化钛是一种化学性质稳定、无毒、高效、相对廉价的光催化剂, 在有机污染物降解等环境治理方面应用前景广阔(Chen and Mao, 2007; Hsien et

al., 2009; Xue et al., 2012)。在 TiO₂ 的 3 种同质多像变体(金红石、锐钛矿、板钛矿)中, 锐钛矿的催化活性最高, 用作光催化剂时, 纳米 TiO₂ 粉体的粒

收稿日期: 2017-08-10; 接受日期: 2017-10-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774016); 中国博士后科学基金(2017M610017)

作者简介: 曹曦(1990-), 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: xicaochem@pku.edu.cn; 通讯作者: 传秀云, 教授, E-mail: yxchuan@pku.edu.cn

径非常小、极易团聚且难于回收再利用,常造成光催化效率下降、成本上升等问题。因此,要充分发挥 TiO₂ 的光催化性能,必须有良好而适当的载体。天然多孔矿物材料(如硅藻土、蛋白土、高岭石等)具有孔隙结构发达、比表面积大、吸附能力强、化学稳定性好等优点,且价格低廉,可作为纳米 TiO₂ 良好的固定载体(Chuan *et al.*, 2004; 传秀云等, 2008; Mamulová *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2013),既可实现 TiO₂ 固载,也可以利用矿物的吸附性能将有机物吸附至 TiO₂ 晶粒表面,增加催化剂与污染物的接触几率,从而提高催化降解效率。

纤蛇纹石是一种低成本的纳米矿物材料,具有天然的一维管状纳米结构和较大的比表面积及表面化学活性(李学军等, 2003),在环境治理、纳米材料制备等领域得到了广泛的关注和研究。纤蛇纹石酸蚀后得到的纳米二氧化硅是一种具有高比表面积、高吸附量和大孔容的无定形结构材料(Wang *et al.*, 2006; 曹曦等, 2013),也是一种极具应用潜力的催化剂载体。本文采用溶胶-凝胶法,以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源,在室温条件下制备了纤蛇纹石/酸浸二氧化硅负载 TiO₂ 复合光催化材料,对不同煅烧温度下得到的样品进行微观形貌和结构分析,并在紫外光照射下进行光催化实验,以罗丹明 B 为目标污染物评价不同样品的光催化活性。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

纤蛇纹石产于河北涞源某石棉矿;钛酸四丁酯(TBOT, C₁₆H₃₆O₄Ti),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,北京化工厂;盐酸(HCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B,北京瀛海精细化工厂。

1.2 纳米 TiO₂ 负载样品的制备

首先对纤蛇纹石进行提纯分散,取一定量样品,按质量比为 1:100 置于去离子水中,磁力搅拌 24 h,除去黑色杂质,加入适量分散剂 SDBS(十二烷基苯磺酸钠),搅匀后浸泡 24 h,然后使用高速乳化分散机以 6 000 r/min 的转速分散 60 min,再将得到的浆液以 4 000 r/min 的转速离心 5 min,上层清液即为纤蛇纹石胶体溶液。将其抽滤后充分洗涤,干燥、称重,得到纤蛇纹石纳米纤维粉末(Chr)。称取 10.00 g Chr 粉末加入到 600 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸,

90℃ 回流反应 24 h。反应完成后进行固液分离,得到的溶胶用去离子水充分洗涤至 pH 为中性,110℃ 充分干燥后得到蓬松状的酸浸二氧化硅粉末(L-*chr*)。

分别取 5.00 g 上述 Chr 和 L-*chr* 粉末加入到 300 mL 无水乙醇中,强力搅拌,将 5 mL TBOT 滴加到上述矿浆中,缓慢滴加 5 mL 去离子水,另加 0.1 mL 浓盐酸作抑制剂,搅拌反应 24 h。然后离心出样品,用去离子水漂洗多次至中性,110℃ 干燥 12 h 得到负载样品,分别在 450、550、650、750、850、950℃ 氩气氛围中煅烧 2 h,升温速率为 5 ℃/min,得到纳米 TiO₂ 负载样品。

1.3 吸附及光催化实验

分别将 50 mg 不同煅烧温度的 TiO₂ 负载样品加入到 50 mL 浓度为 10.0 mg/L 的罗丹明 B(Rhodamine B)溶液中,在避光条件和 250 W 汞灯照射下进行吸附和光催化实验。采用上海元析产 UV-9000S 紫外-可见分光光度计检测罗丹明 B 溶液浓度的变化。

1.4 仪器与测试表征

采用 X 射线衍射(XRD, Rigaku D/max 2400)对样品的物相组成进行表征,使用 Cu 靶的 K α 射线,入射波长 1.540 6 Å,步长 0.02。采用扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, Hitachi, 日本日立公司)观察样品的表面形貌和表面结构。使用氮气低温吸附测试对样品的孔结构、比表面积和孔径分布等进行测量。样品在测试前先在 200 ℃ 下脱气 10 h,然后用氮气吸附仪(Nova 4200, Quantum Instrument)测定样品的氮气吸附脱附等温线。采用单点吸附法测量材料的比表面积,根据吸附等温线可计算出孔容积。孔径分布和平均孔径由密度泛函法(Density Functional Theory)解析得到。

2 结果与讨论

2.1 复合材料载体 N₂ 吸附脱附曲线

图 1 为 Chr 和 L-*chr* 的 N₂ 吸附脱附等温线。根据吸附等温线的走势和滞后回线可以定性地判断两种材料均属 IV 型吸附等温线,在较低相对压力下,吸附等温线斜率较小,上升缓慢,表明有少量的微孔存在。在较高相对压力下等温线上升较快,并且在相对压力接近 1 时有一定的拖尾,说明这两种材料中毛细凝聚现象较严重,有较大孔径的中大孔存在。

对比两种材料的吸附等温线可知, L-chr 样品的 N_2 吸附量及比表面积远大于 Chr 样品。

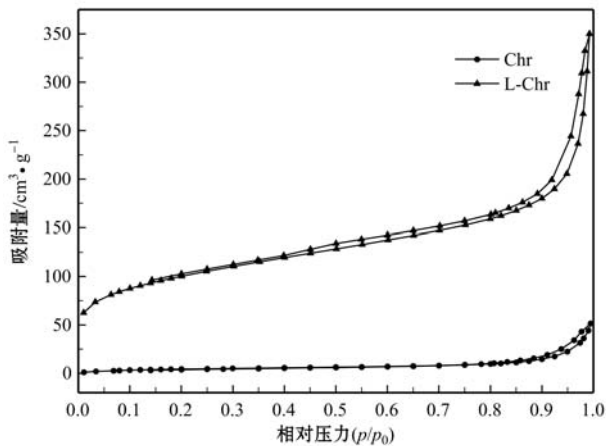


图1 Chr 和 L-chr 的 N_2 吸附脱附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Chr and L-chr

两种材料的孔结构信息列于表1, Chr 样品的比表面积、孔容和平均孔径分别为 $17.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.079 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 16.32 nm , 其孔结构主要来源于纤维自身的中空管状结构、纤维堆垛产生的孔隙和孔道以及表面缺陷产生的孔洞; 而 L-Chr 样品的比表面积、孔容和平均孔径分别达到 $340.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.541 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 6.36 nm , 比表面积至少增加20倍, 孔容也至少增加7倍, 吸附能力明显增强, 但其平均孔径较 Chr 的平均孔径却明显减小, 说明纤蛇纹石氢氧镁石层的溶解使得纤维堆垛产生的孔隙和孔道以及表面缺陷进一步被破坏, 形成了较小的短纤维和纳米颗粒以及新的孔道结构。

Chr 和 L-chr 样品的 DFT 全孔径分布如图2所示, 可以看出, 两种样品的孔径分布范围均较宽, 属于同时具有微孔-中孔-大孔的多级孔结构的材料, 孔径集中分布在 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 及 $20 \sim 100 \text{ nm}$ 范围内。

表1 样品 Chr 和 L-chr 的孔结构信息

Table 1 Pore parameters of Chr and L-chr

| 样品 | D_{ap}/nm | $S_{\text{DET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{Mic}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{Ext}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{total}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | $\text{Non-}V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | $\text{Non-}V_{\text{mic}}/\%$ |
|-------|--------------------|---|---|---|--|--|---|--------------------------------|
| Chr | 18.60 | 17.13 | 3.39 | 13.74 | 0.079 | 0.0005 | 0.0785 | 99.4 |
| L-Chr | 6.36 | 340.43 | 62.37 | 278.06 | 0.541 | 0.033 | 0.508 | 93.9 |

注: D_{ap} —平均孔径; S_{DET} —比表面积; S_{Mic} —微孔比表面积; S_{Ext} —外比表面积; V_{total} —总孔容; V_{mic} —微孔孔容; $\text{Non-}V_{\text{mic}}$ —非微孔孔容。

对比发现二者的孔径分布和微分孔容量有很大差别, 虽然两种材料的微孔比例相对较小, 中大孔比例相对都较高, 但是 Chr 酸浸之后微孔和中大孔孔容都明显增加, 说明酸蚀反应产生了许多新的孔结构。

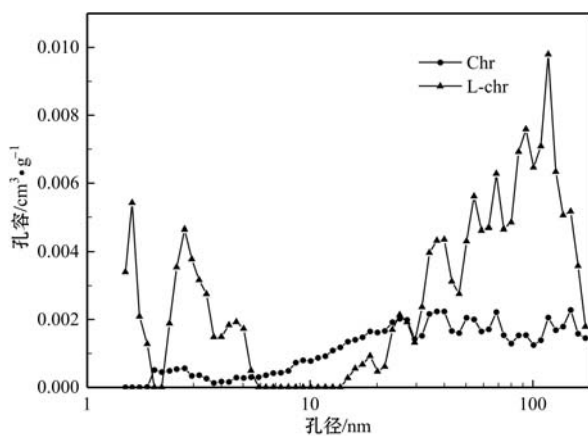


图2 Chr 和 L-chr 的 DFT 孔径分布图

Fig. 2 DFT pore size distribution of Chr and L-chr samples

2.2 SEM 分析

Chr、L-chr 和负载样品的微观形貌见图3。从图3a中可以看出 Chr 纤维呈定向排列, 分散性好, 形貌均匀, 纤维基本呈单丝状分散, 单根纤维直径仅为 $30 \sim 50 \text{ nm}$, 没有发生团聚, 且杂质较少。Chr 酸浸得到的主要为多孔二氧化硅 (Wang *et al.*, 2006), 颗粒尺寸明显减小, 形貌则基本保持短纤维圆柱状, 表面平整光滑, 较小的纳米颗粒之间相互堆叠成孔, 是一种无定型结构材料 (图3b), 有利于 TiO_2 更加均匀地分布在 L-chr 载体上 (传秀云等, 2008; Sun *et al.*, 2013)。L-chr 负载 TiO_2 经过 750°C 煅烧样品照片 (图3c) 显示, L-chr 短纤维表面均匀负载了 TiO_2 , 颗粒均匀微小, 极小部分团聚。根据能谱面分布扫描图 (图3d~3f), 负载的 TiO_2 较均匀地分布在 L-chr 载体上 (姜东等, 2008; Sun *et al.*, 2013; 汪滨等, 2014)。

2.3 复合材料 XRD 分析

图4为 Chr 负载样品经不同煅烧温度热处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 从 450°C 开始, 随着

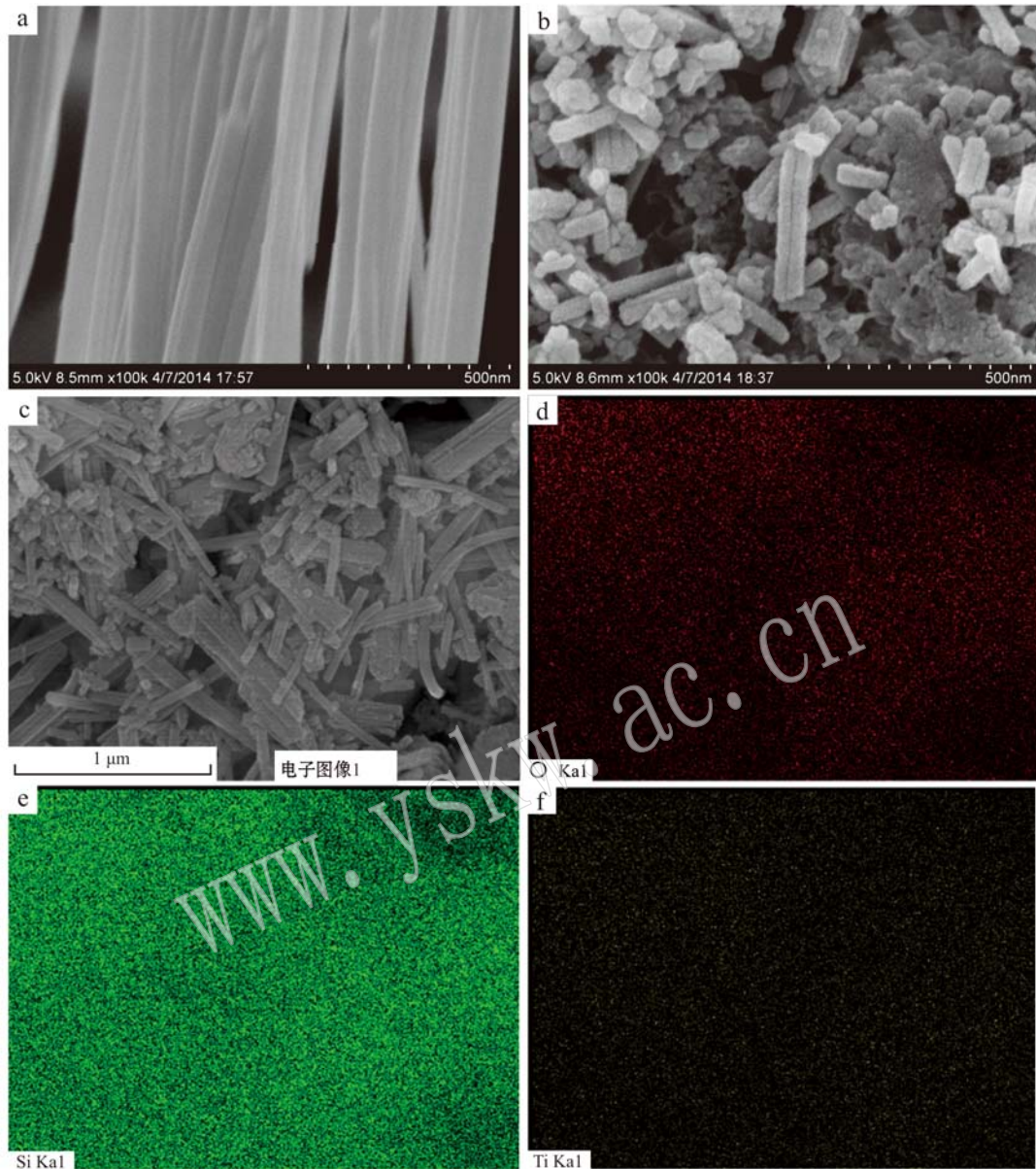


图3 纤蛇纹石纤维(a)、酸浸二氧化硅(b)和 $\text{TiO}_2/\text{L-chr750}$ (c)的 SEM 照片及面分布扫描(d~f)

Fig. 3 SEM photos of Chr (a), L-Chr(b), $\text{TiO}_2/\text{L-chr750}$ (c), and element distribution scanning (d~f)

温度的升高, TiO_2 逐渐由无定型转变为锐钛矿型, 升温至 650°C 时, 在 $2\theta = 25.406^\circ(101)$ 、 $37.781^\circ(004)$ 和 $48.163^\circ(200)$ 等处明显地出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰; 随着温度进一步升高, 锐钛矿衍射峰越来越尖锐, 其结晶逐渐趋于完善, 晶粒尺寸逐渐增大。 850°C 煅烧后, 在 $2\theta = 27.499^\circ(110)$ 、 $36.132^\circ(101)$ 和 $54.346^\circ(211)$ 等处明显出现了金红石型 TiO_2 的特征衍射峰。随着煅烧温度继续升高, 金红石相衍射峰增多, 并不断增强。 TiO_2/Chr 样品经过 650°C 煅烧后, 纤蛇纹石相消失, 结构被破坏, 850°C

时形成镁橄榄石。同时, 650°C 煅烧后复合材料中出现镁钛矿相 (MgTiO_3), 说明高温条件下 TiO_2 与纤蛇纹石发生反应, 随着温度升高, 镁钛矿的含量逐渐增加, 950°C 煅烧后, 锐钛矿继续烧结, 并出现 MgTi_2O_5 相。

图5为 L-chr 负载样品经不同煅烧温度热处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 从 450°C 开始出现无定型的 TiO_2 , 直到 750°C 在相应的角度明显地出现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰, 随着温度继续升高, 锐钛矿衍射峰越来越尖锐, 直到 950°C 时才出现

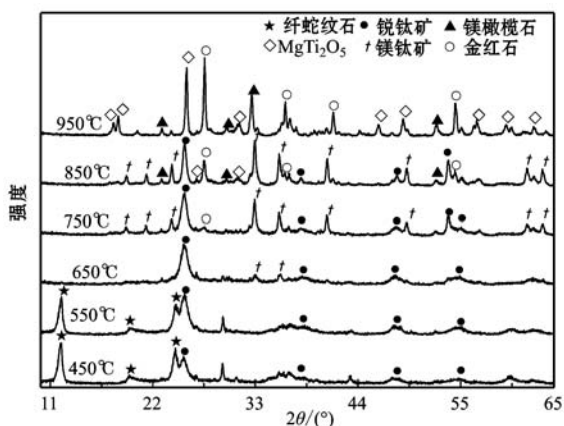


图 4 Chr 负载 TiO_2 样品经不同煅烧温度热处理 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of TiO_2/Chr samples calcined at different temperatures for 2 h

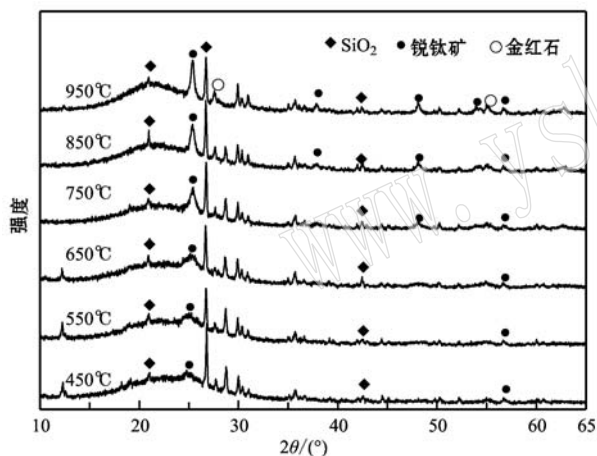


图 5 L-chr 负载 TiO_2 样品经不同煅烧温度热处理 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{L-chr}$ samples calcined at different temperatures for 2 h

金红石的特征衍射峰[相应 $2\theta = 27.499^\circ(110)$ 和 $54.346^\circ(211)$]。锐钛矿的形成温度和金红石转化温度较 Chr 为载体时均明显提高,说明 L-chr 载体对 TiO_2 结晶过程有一定的阻碍作用(何静等, 2005; 姜东等, 2008; Bennani *et al.*, 2009)。

采用谢乐(Scherrer)公式 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 对不同煅烧温度下的锐钛矿晶粒尺寸进行了计算,其中 D 为锐钛矿晶粒尺寸(nm), K 为常数 0.89, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角。Chr 和 L-chr 负载 TiO_2 样品在不同煅烧温度下的锐钛矿晶

粒尺寸变化如图 6 所示。由图 6 可知, L-chr 负载样品的锐钛矿晶粒尺寸仅为 15 nm 左右,随着温度增加缓慢增大,但变化幅度不大,且小于 Chr 负载样品的锐钛矿晶粒尺寸。这可能是由于 L-chr 的比表面积较大,颗粒尺寸较小, TiO_2 在载体上的分布更加均匀,结晶形成的晶粒尺寸更小,这有利于增大晶粒与污染物的接触几率,从而提高催化降解速率(Tian *et al.*, 2008)。

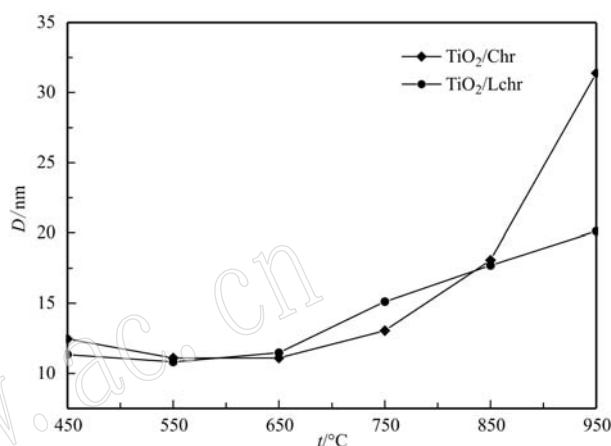


图 6 Chr/L-chr 负载 TiO_2 样品经不同煅烧温度热处理 2 h 后的锐钛矿晶粒尺寸

Fig. 6 Crystalline sizes of anatase TiO_2 existing in $\text{TiO}_2/\text{L-chr}$ and samples after heat treatment at different temperatures for 2 h

2.4 复合材料降解罗丹明 B 的研究

将不同温度煅烧的 Chr 和 L-chr 负载 TiO_2 光催化复合材料在罗丹明 B 溶液中避光搅拌 30 min 后,在紫外光中照射 40 min,然后测定罗丹明 B 的去除率,结果见图 7。由图 7 可以看出,不同温度煅烧对罗丹明 B 的去除率影响很大,随着煅烧温度的升高,光催化性能逐渐增强。对 TiO_2/Chr 而言,650°C 煅烧样品的光催化性能最好,对罗丹明 B 的去除率达到 82.19%,继续提高煅烧温度,罗丹明 B 的去除率逐渐降低,光催化活性减弱。对 $\text{TiO}_2/\text{L-chr}$ 而言,750°C 煅烧样品的光催化性能最好,对罗丹明 B 的去除率达到 91.57%。

对 650°C 温度煅烧的 TiO_2/Chr 和 750°C 温度煅烧的 $\text{TiO}_2/\text{L-chr}$ 进行避光实验,发现其在 30 min 后对罗丹明 B 的吸附去除率分别达到 74.26% 和 82.32%(图 8),说明载体的吸附作用对罗丹明 B 去除的贡献很大,但这并不代表紫外光的催化作用不

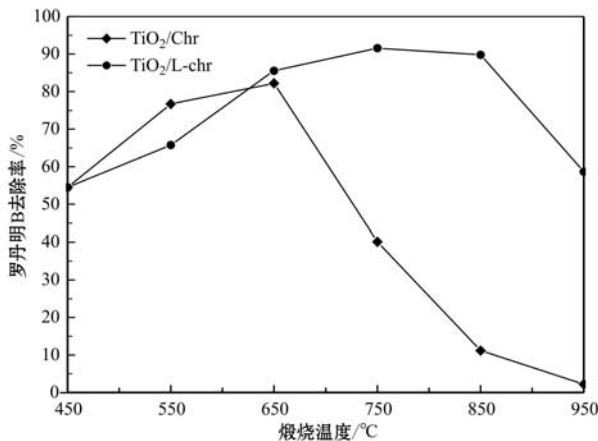


图7 煅烧温度对 Chr/L-chr 负载 TiO₂ 复合材料光照 40 min 对罗丹明 B 的去除率

Fig. 7 Removal rate of Rhodamine B of TiO₂/Chr, TiO₂/L-chr calcined at different temperatures after irradiation for 40 min

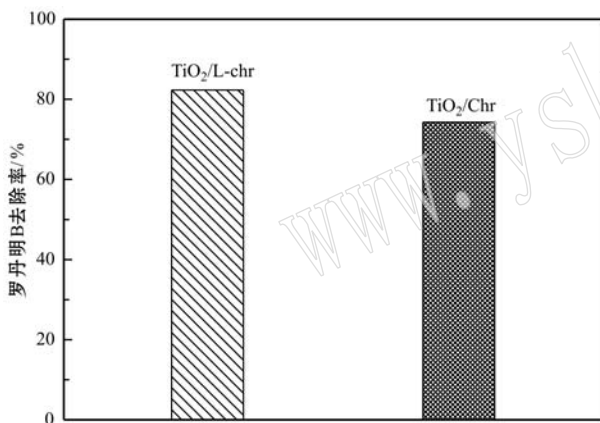


图8 TiO₂/Chr650、TiO₂/L-chr750 样品避光反应 30 min 后对罗丹明 B 的去除率

Fig. 8 Adsorption capacity in the dark condition of TiO₂/Chr650, TiO₂/L-chr750 for 30 min

明显,因为光催化反应是边吸附边降解的过程(Jia *et al.*, 2008),材料较大的比表面积对光降解率的提高作用也很明显。结合 XRD 的分析结果,Chr 负载 TiO₂ 样品 650°C 煅烧后纤蛇纹石结构被破坏,850°C 时完全形成镁橄榄石,导致其原有的孔道结构坍塌,复合材料的吸附能力迅速下降,导致吸附去除率降低。同时,650°C 煅烧后 TiO₂ 烧结生成镁钛矿相,导致光催化活性物质减少,催化降解率下降,随着温度继续升高,镁钛矿的含量逐渐增加,罗丹明 B 的降解率迅速降低。相比而言,TiO₂/L-chr 经过高温煅

烧直到 950°C 时才出现金红石,因此能保持较高的催化能力。

3 结论

(1) 采用天然纳米纤维矿物纤蛇纹石和酸浸二氧化硅短纤维为载体制备了负载 TiO₂ 复合光催化材料。酸浸二氧化硅比表面积相对于纤蛇纹石明显增加,生长在短纤维上的 TiO₂ 纳米颗粒尺寸较小,分布更加均匀,有利于增大晶粒与污染物的接触几率,从而提高催化降解速率。

(2) 复合材料经过煅烧后,TiO₂ 逐渐由无定型转变为锐钛矿型。其中,750°C 煅烧的酸浸二氧化硅负载 TiO₂ 复合材料的光催化性能最好,紫外光照射 40 min 对罗丹明 B 的去除率达到 91.57%。载体良好的吸附能力能够促进污染物的吸附降解,提高复合材料的降解效率。

References

- Bennani J, Dillert R, Gesing T, *et al.* 2009. Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO₂/SiO₂ films [J]. *Separation and Purification Technology*, 67(2): 173~179.
- Cao Xi, Chuan Xiuyun and Huang Dubin. 2013. Structure performance and application research of natural nano-tubular chrysotile[J]. *Journal of Functional Materials*, 14(44): 1 984~1 989 (in Chinese).
- Chen X B and Mao S S. 2007. Titanium dioxide nano-materials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 107(7): 2 891~2 959.
- Chuan X Y, Hirano M and Inagaki M. 2004. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4): 255~260.
- Chuan Xiuyun, Lu Xianchun and Lu Xianchu. 2008. Photodecomposition of Methylene Blue by TiO₂-mounted Diatomite [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 23(4): 657~661 (in Chinese).
- He Jing, Jiang Weihui, Yu Yun, *et al.* 2005. Structure and photocatalytic activities of TiO₂-SiO₂ composite films [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 20(3): 713~719 (in Chinese).
- Hsien K J, Tsai W T and Su T Y. 2009. Preparation of diatomite-TiO₂ composite for photodegradation of bisphenol-A in water [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51(1): 6~69.

- Jia Y X, Han W, Xiong G X, *et al.* 2008. Layer-by-layer assembly of TiO₂ colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2): 326~331.
- Jiang Dong, Xu Yao, Hou Bo, *et al.* 2008. Synthesis and photocatalytic property of SiO₂/TiO₂[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 23(5): 1 080~1 084(in Chinese).
- Li Xuejun, Wang Lijuan, Lu Anhuai, *et al.* 2003. A discussion on activation mechanism of atom groups in serpentine[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 386~390(in Chinese).
- Mamulová K K, Tokarsky J, Kováčik P, *et al.* 2011. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1~3): 212~220.
- Sun Z M, Bai C H, Zheng S L, *et al.* 2013. A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 458: 103~110.
- Tian G H, Fu H G, Jing L Q, *et al.* 2008. Preparation and characterization of stable biphasic TiO₂ photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(8): 3 083~3 089.
- Wang Bin, Zhang Guangxin, Zheng Shuilin, *et al.* 2014. Effect of calcination temperature on crystal structure and photocatalytic property of TiO₂/diatomite nanoparticles[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 29(4): 382~386(in Chinese).
- Wang L J, Lu A H, Wang C Q, *et al.* 2006. Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(2): 436~439.
- Xue B, Xu J, Liu P, *et al.* 2012. Acid-base properties of TiO₂-modified MCM-41 mesoporous silica and its catalytic performance for ortho-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357: 50~58.

附中文参考文献

- 曹 曦, 传秀云, 黄杜斌. 2013. 天然纳米管纤蛇纹石的结构性能和应用研究[J]. *功能材料*, 14(44): 1 984~1 989.
- 传秀云, 卢先春, 卢先初. 2008. 负载 TiO₂ 的硅藻土对亚甲基蓝的光降解性能研究[J]. *无机材料学报*, 23(4): 657~661.
- 何 静, 江伟辉, 于 云, 等. 2005. TiO₂-SiO₂ 双组分膜结构与光催化性能的研究[J]. *无机材料学报*, 20(3): 713~719.
- 姜 东, 徐 耀, 侯 博, 等. 2008. SiO₂/TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 23(5): 1 080~1 084.
- 李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 等. 2003. 天然蛇纹石活性机理初探[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 386~390.
- 汪 滨, 张广心, 郑水林, 等. 2014. 煅烧温度对 TiO₂/硅藻土晶型结构与光催化性能的影响[J]. *无机材料学报*, 29(4): 382~386.