

层状液晶模板法制备纳米 ZnO 及其光催化降解亚甲基蓝的研究

赵素素 王美燕 刘洋洋 武博文 杨 静*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

摘 要 以十二烷基硫酸钠、正戊醇、水三元体系制备溶致液晶,并以此为模板,结合均匀沉淀法制备纳米 ZnO,并对其在紫外光下的光催化性能进行了研究。结果表明,当水占 50% (wt, 质量分数), SDS:C₅H₁₁OH 为 5:5 (质量比) 时,溶致液晶所形成的十字花纹织构最为规整,且分布十分均匀;考察其在紫外光下的光催化性能,当纳米 ZnO 用量为 4g/L,双氧水用量为 6g/L 时,光照 150min 即可使亚甲基蓝溶液的降解率达到 89% 左右。

关键词 溶致液晶,层状相,纳米 ZnO,光催化

Preparation of nano-ZnO by LLC template and MB photocatalytic degradation

Zhao Susu Wang Meiyang Liu Yangyang Wu Bowen Yang Jing

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and
Technology, Qingdao 266590)

Abstract ZnO nanoparticles were synthesized by homogeneous precipitation method in lamellar lyotropic liquid crystal (LLC) which composed of Sodium dodecyl sulfate (SDS), 1-amyl alcohol (C₅H₁₁OH) and water. The photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under UV-Vis irradiation was evaluated by using the nanoparticles as photocatalyst to degrade methylene blue (MB) dye molecules in aqueous solution. Results indicated that the texture of LLC was the most regular and uniform distribution with SDS:C₅H₁₁OH was 5:5 when water accounts for 50%. The influence of reaction condition were also investigated and the best photocatalytic performance was obtained by using 4g/L ZnO nanoparticles and 6g/L H₂O₂. Finally, the ZnO photocatalyst was employ for the methylene blue in which the almost 89% dye molecules removal was achieved after 150min of UV irradiation time.

Key words lyotropic liquid crystal, lamellar phase, ZnO nanoparticle, photocatalytic activity

随着科技的迅猛发展,水污染问题日趋严重,如何有效治理污染水中的污染物,引起了研究者的广泛关注。在众多方法中,利用光催化降解水中污染物,凭借其节能、环保、高效的优点脱颖而出,是一种被公认的行之有效的处理方法。

光催化技术的应用中,光催化剂的选择起着举足轻重的作用。其中半导体光催化剂具有较高的催化活性、较彻底的降解性、较广的适用范围,日益受到研究者的重视。作为半导体氧化物的 TiO₂,因成本较低、化学稳定性较好等优点而成为近几十年来研究最多的化合物^[1-6]。与 TiO₂ 相比,ZnO 作为一

种 n 型半导体氧化物,具有与 TiO₂ 相似的禁带宽度(3.37eV)和更大的激子结合能(60meV)^[7],在纳米传感器^[8]、涂料^[9]等诸多领域^[10-14]应用广泛。在光催化领域,因 ZnO 具有较高的表面反应活性中心,在较广的太阳光谱范围内表现出较高的吸收能力,因而成为 TiO₂ 的有效替代品^[15]。有研究结果表明,一维纳米 ZnO 具有与 TiO₂ 相当甚至更高的光催化活性^[16-17]。

纳米 ZnO 的制备方法有很多,在众多制备方法中,模板法经常被应用于制备与模板结构相似或互补的纳米材料^[18-19]。而作为软模板的溶致液晶因其

基金项目:国家自然科学基金-煤炭联合基金重点支持项目(U1261205);青岛经济技术开发区重点科技发展计划项目(2013-1-66);青岛市建设事业科技发展项目(JK2013-9)

作者简介:赵素素(1993-),女,硕士研究生,主要从事纳米材料的制备及应用研究。

联系人:杨静(1969-),女,教授,博士,主要从事纳米材料的制备及应用研究。

通用性强、易于控制,且在分子水平上的有序性和迁移性而日益被重视^[20-21]。溶致液晶作为表面活性剂与水的自组装体系,在亲水基与疏水基之间存在几个到几十纳米尺寸范围的不同性质的空间区域^[22-23],因而可作为微反应器合成纳米粒子。表面活性剂与界面之间存在相互作用,以此引导和调控纳米粒子的合成。在已有的研究中,利用溶致液晶模板已成功合成了 Au^[24]、Pt^[25]、Ag^[26]、CdS^[27]、TiO₂^[28]、SiO₂^[29]等纳米材料,但是鲜有利用溶致液晶制备纳米 ZnO 的研究。本实验利用层状溶致液晶为模板,结合均匀沉淀法制备纳米 ZnO,并通过一系列手段对其进行表征,同时对其在紫外光下的光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:十二烷基硫酸钠(SDS,AR),天津祥瑞鑫化工有限公司;正戊醇(C₅H₁₁OH,AR),成都市科龙化工试剂厂;硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O,AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;氨水(NH₃·H₂O,AR),成都市科龙化学制品有限公司;亚甲基蓝(MB,AR),天津市大茂化学试剂厂。

仪器:磁力搅拌器(DF-101Z型),河南省予华仪器有限公司;电子天平(YP6102型),上海光正医疗仪器有限公司;超声波清洗器(KQ3200型),昆山市超声仪器有限公司;台式离心机(800B型),上海安亭科学仪器厂;偏光显微镜(POM,H-800型),日本Hitachi公司;X射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV型),日本Rigaku corporation公司;扫描电子显微镜(SEM,APREO),美国FEI公司;紫外-可见分光光度计(UV-3200PC型),日本Hitachi公司。

1.2 SDS/C₅H₁₁OH/H₂O 溶致液晶样品的配制

称取一定质量的 SDS 和蒸馏水,在 35℃ 下将两者混合,进行搅拌溶解;在搅拌过程中,按一定的质量比加入 C₅H₁₁OH,超声分散使其混合更加均匀;然后离心去除泡沫,保温 2h,得到 SDS/C₅H₁₁OH/H₂O 溶致液晶样品;然后对该样品进行 POM 表征。

1.3 纳米 ZnO 的制备

首先配制一定浓度的硝酸锌溶液和氨水,取一定量的硝酸锌溶液和氨水代替三元体系中的 H₂O 分别进行溶致液晶的制备;在 35℃ 下保温 2h 后,将氨水溶致液晶与硝酸锌溶致液晶混合,超声分散使其混合更加均匀,恒温搅拌 2h 后,离心得到固体沉淀;然后利用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤沉淀物,经

干燥、煅烧后获得纳米 ZnO 样品。

1.4 纳米 ZnO 光催化性能的研究

以 20mg/L 的亚甲基蓝溶液为模拟污染物,以亚甲基蓝溶液的降解率为指标,通过改变不同的实验条件,考察纳米 ZnO 在紫外光下的光催化活性。将一定质量的样品超声分散至 50mL 亚甲基蓝溶液中,暗处理一定时间,进行紫外光照射,每隔 30min 取一次样;离心后取上清液,利用分光光度计测定其吸光度值。亚甲基蓝溶液的降解率^[30]按式(1)计算。

$$D_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, D_t 为亚甲基蓝溶液的降解率,%; A_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度值,Abs; A_t 为反应时间为 t 时亚甲基蓝溶液的吸光度值,Abs。

2 结果与讨论

2.1 溶致液晶的 POM 表征

2.1.1 SDS/C₅H₁₁OH 的质量比对溶致液晶相的影响分析

液晶光学织构最首要的表征手段是 POM 法,除立方相外,层状相液晶与六角相液晶在正交偏光显微镜下均显示出光学各向异性的特点,可观察到它们特有的光学织构:层状相显示的偏光纹理为十

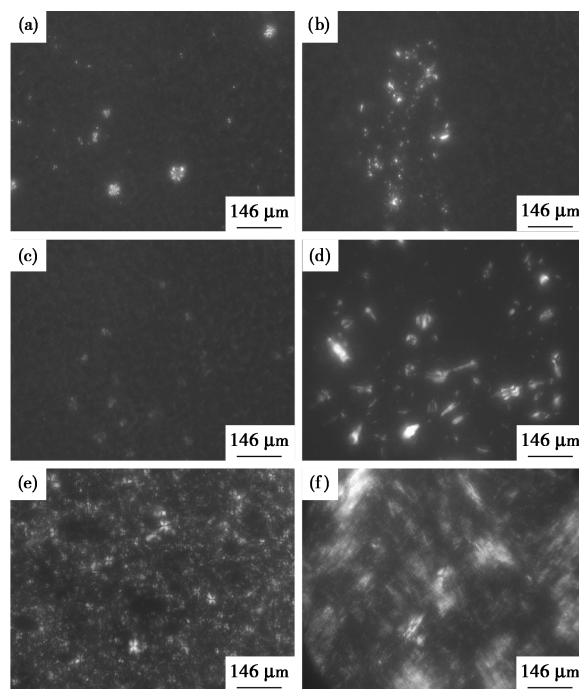


图1 不同 SDS/C₅H₁₁OH 质量比的溶致液晶 POM 图

[(a)SDS:C₅H₁₁OH=1:9;(b)SDS:C₅H₁₁OH=2:8;
(c)SDS:C₅H₁₁OH=3:7;(d)SDS:C₅H₁₁OH=4:6;
(e)SDS:C₅H₁₁OH=5:5;(f)SDS:C₅H₁₁OH=6:4]

字花纹,而六角相则显示出扇形偏光纹理。

图 1 为水的含量为 50% (wt, 质量分数, 下同) 时, 不同 SDS/ $C_5H_{11}OH$ 质量比的溶致液晶 POM 图。由图可以看出, 随着 SDS/ $C_5H_{11}OH$ 质量比的增加, 正交偏光显微镜下十字花纹偏光纹理逐渐形成。当 SDS/ $C_5H_{11}OH$ 质量比达到 5:5 时, 十字花纹最明显且分布十分均匀, 说明层状液晶已经形成。而随着质量比继续增加, 偏光图片逐渐变为无序的油状花纹, 且部分十字花纹逐渐扩散, 说明层状相液晶逐渐被破坏; 且在实际操作过程中, 随着质量比逐渐增加, 液晶的流动性逐渐降低, 不利于实际操作。因此, 选取 SDS: $C_5H_{11}OH$ = 5:5 时制备溶致液晶。

2.1.2 水的含量对溶致液晶相的影响分析

图 2 为 SDS: $C_5H_{11}OH$ = 5:5 时, 不同水含量对液晶相影响的 POM 图。从图中可以看出, 随着水含量的增加, 十字花纹逐渐形成。当水含量为 50% 时, 十字花纹更加均匀, 说明层状液晶已经形成。随着水的质量比继续增加, 十字花纹逐渐扩散, 说明层状液晶逐渐被破坏。因此, 在制备溶致液晶时选取水含量为 50% 为宜。

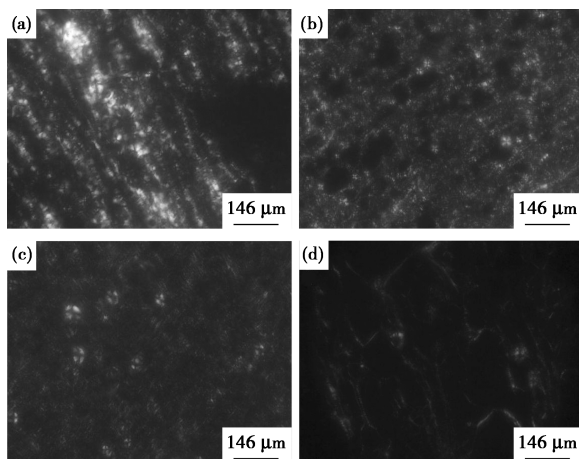


图 2 不同水含量的溶致液晶 POM 图

[(a)40%; (b)50%; (c)60%; (d)70%]

2.1.3 硝酸锌溶液浓度对溶致液晶相的影响分析

图 3 为不同浓度的硝酸锌溶液对溶致液晶相影响的 POM 图。由图可见, 随着硝酸锌溶液浓度的增加, 十字花纹逐渐形成。当硝酸锌溶液浓度为 0.5 mol/L 时, 十字花纹分布十分均匀且形状规整, 说明层状液晶已经形成且形状较好。但若硝酸锌浓度继续增加, 所形成的硝酸锌溶致液晶粘稠度增大, 流动性降低, 不利于实际操作。因此, 选取 0.5 mol/L 的硝酸锌溶液为锌源制备纳米 ZnO。

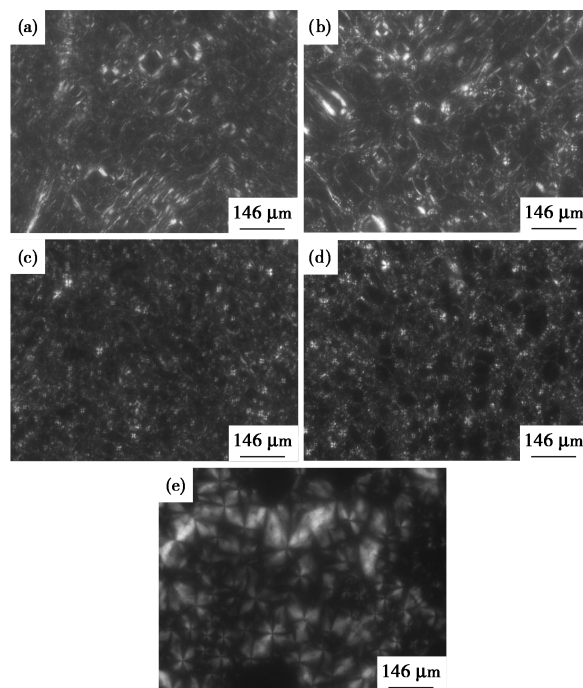


图 3 不同硝酸锌溶液制备的溶致液晶 POM 图

[(a)0.1 mol/L; (b)0.2 mol/L; (c)0.3 mol/L;
(d)0.4 mol/L; (e)0.5 mol/L]

2.2 样品的表征

2.2.1 XRD 分析

图 4 为制备的纳米 ZnO 与六方纤锌矿的 XRD 谱图。由图可知, 样品的各级衍射峰均与标准六方纤锌矿结构纳米 ZnO 谱图(JCPDS 76-0704)的峰位置高度吻合, 其中(100)、(101)、(002)、(110)为其特征衍射峰, 并且从图中可知没有其他物质的杂质峰出现, 说明所制备的样品为纳米 ZnO 且纯度较高。利用不同峰值下所对应的半峰宽, 结合 Debye-Scherrer 公式[式(2)], 可以计算出纳米 ZnO 颗粒直径为 22~26 nm。

$$D = K\lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

式中, D 为纳米 ZnO 颗粒直径, nm; K 为 Scherrer 常数, $K = 0.89$; λ 为 X 射线波长, nm, $\lambda = 0.154056$ nm; B 为衍射峰半高宽, rad; θ 为衍射角, ($^\circ$)。

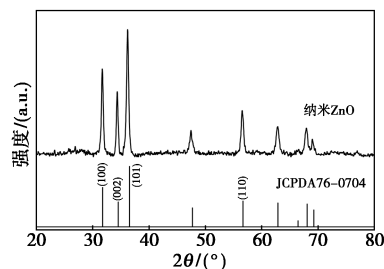


图 4 纳米 ZnO 与六方纤锌矿的 XRD 谱图

2.2.2 SEM 及 EDS 分析

图 5(a)为纳米 ZnO 的 SEM 图,从图中可以看出,以溶致液晶为模板制备的纳米 ZnO 为单分散球形颗粒。5(b)为纳米 ZnO 的 EDS 谱图,由图可见,样品中 Zn 元素和 O 元素含量较高,说明所得样品为 ZnO,而其中的 C 元素来源于测试过程中的导电基底。由此可见,所制得的纳米 ZnO 样品的纯度较高。

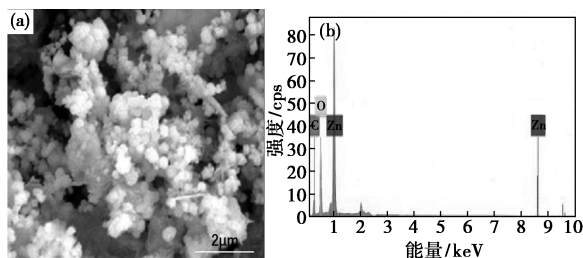


图 5 纳米 ZnO 的 SEM 图(a)及 EDS 谱图(b)

2.3 样品的光催化性能分析

2.3.1 空白实验

图 6 为无光照条件下有、无催化剂对亚甲基蓝溶液的影响曲线图。如图所示,无催化剂、无光照条件下,亚甲基蓝溶液的浓度基本保持不变;在加入纳米 ZnO 后,即使无光照射,亚甲基蓝溶液的浓度也会有一定的降低,这是因为纳米 ZnO 相对而言比表面积较大,在其表面能够吸附部分亚甲基蓝分子,从而导致亚甲基蓝溶液浓度降低。从图中可以看出,在黑暗条件下加入纳米 ZnO 后,溶液浓度降低值在初始浓度的 2.0% 左右,且在 60min 以后浓度不再降低,这是由于纳米 ZnO 对亚甲基蓝分子的吸附达到了吸附平衡,因此溶液的浓度不再变化。因此,在本实验进行过程中,将纳米 ZnO 与亚甲基蓝溶液在暗处处理 60min,使二者达到吸附平衡。

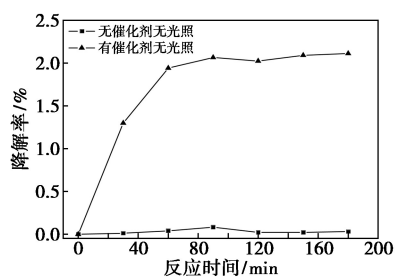


图 6 光与催化剂对亚甲基蓝溶液的吸附作用曲线图

2.3.2 纳米 ZnO 用量对光催化性能的影响研究

图 7 为纳米 ZnO 用量对光催化性能的影响曲线图。由图可见,随着纳米 ZnO 用量的不断增加,光催化亚甲基蓝溶液的降解率呈先增加后降低的趋势。当纳米 ZnO 用量为 0.4g/L 时,亚甲基蓝溶液

降解率达到 81%;之后随着纳米 ZnO 继续增加,光催化降解率反而降低,说明光催化剂的用量并不是越多越好。在催化剂未达到最佳用量时,随着催化剂用量的增加,其总的比表面积增加,吸附的亚甲基蓝分子也就越多,从而使得光催化反应中心增多,光催化降解率随之增加;但当超过光催化剂的最佳用量时,过多的光催化剂会降低光透射率,从而导致光催化降解率降低。因此,本实验所选纳米 ZnO 用量为 0.4g/L。

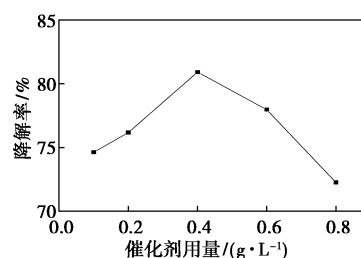


图 7 纳米 ZnO 用量对光催化性能的影响曲线图

2.3.3 光照时间对光催化性能的影响研究

其他条件固定不变,纳米 ZnO 投放量为 0.4g/L,比较不同时间的光催化降解率,测试结果如图 8 所示。由图可见,随着光照时间的延长,亚甲基蓝溶液的降解率增加,当光照时间达到 150min 时,溶液降解率达到 85%;但之后随着光照时间继续延长,溶液的降解率逐渐趋于平稳,不再有明显的提高。可能是因为随着光照时间的延长,纳米 ZnO 所吸收的光子数增加,其表面产生的活性中心增加,从而使亚甲基蓝溶液的降解率增加;但随着光照时间继续增加,光子利用率达到饱和,使得光催化降解率逐渐趋于平稳。因此,本实验所选取的光照时间为 150min。

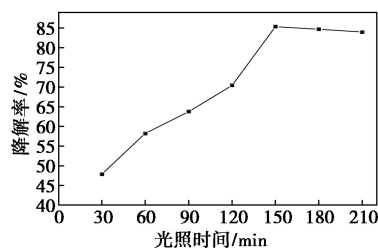


图 8 光照时间对光催化性能的影响曲线图

2.3.4 双氧水的添加对光催化性能的影响分析

图 9 为双氧水的添加量对光催化降解率的影响曲线图。从图中可知,随着双氧水添加量的增加,光催化亚甲基蓝溶液的降解率先升高后降低。当双氧水添加量为 6g/L 时,光催化降解率达到最高值,约为 89%。在未达到双氧水最佳添加量时,由于双氧

水能够有效地阻止电子-空穴对的重新复合,对产生强氧化剂 $\text{OH}\cdot$ 具有良好影响,从而使得光催化降解率逐渐增加;但当双氧水的添加超过最佳投放量时,过量的双氧水会与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成 H_2O 和 O_2 ,从而使光催化降解率降低。因此,本实验所选取的双氧水添加量为 6g/L 。

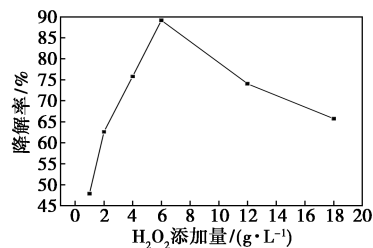


图 9 双氧水添加量对光催化性能的影响曲线图

2.4 样品的光催化机理分析

纳米 ZnO 的光催化机理如图 10 所示,当纳米 ZnO 吸收的能量大于自身带隙时,电子从价带跃迁至导带,形成电子-空穴(e^- - h^+)对,这些电荷载流子移动到纳米 ZnO 表面,光生电子与 ZnO 表面溶解氧结合,形成 O_2^- ;价带上的空穴被 H_2O 或 OH^- 占据形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,这些具有强氧化性的自由基与吸附在纳米 ZnO 表面的亚甲基蓝分子发生氧化还原反应,达到充分氧化降解亚甲基蓝的目的。

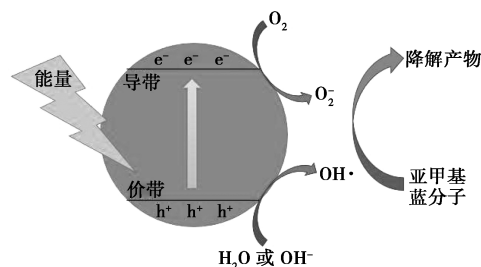


图 10 纳米 ZnO 光催化机理图

3 结论

(1) SDS 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 与水相混合可以形成溶致液晶,当水含量为 50% , SDS 与 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 的质量比为 $5:5$ 时,可形成规整的层状相液晶;以不同浓度的硝酸锌溶液代替体系中水相,可以明显看到层状液晶逐渐规整的过程,说明体系原料的质量比以及硝酸锌溶液的浓度均对溶致液晶的层状相有影响。

(2) 通过改变不同的实验条件,考察纳米 ZnO 的光催化性能,结果表明,当纳米 ZnO 的加入量为 4g/L ,同时加入 6g/L 的双氧水,并在紫外光条件下照射 150min 时,可以使亚甲基蓝溶液的降解率达到 89% 左右。

参考文献

- [1] Muhammad Zubair Ghor, Salih Veziroglu, Bodo Henkel, et al. A comparative study of photocatalysis on highly active columnar TiO_2 nanostructures in-air and in-solution[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 170-178.
- [2] Qiao Xiaofeng, Subharanjan Biswas, Wu Wenli, et al. Selective endoperoxide formation by heterogeneous TiO_2 photocatalysis with dioxygen[J]. Tetrahedron, 2018, 74(20): 2421-2427.
- [3] Zhu Zhiwei, Cai Huanhuan, Sun Dawen. Titanium dioxide (TiO_2) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75: 23-25.
- [4] Alexia Tournazatou, Michalis K Arfanis, Petros-Andreas Pantazopoulos, et al. Slow-photon enhancement of dye sensitized TiO_2 photocatalysis[J]. Materials Letters, 2017, 197(15): 123-126.
- [5] Li Xia, Shi Jilong, Hao Huimin, et al. Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO_2 photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232(15): 260-267.
- [6] He Yujie, Nora B Sutton, Huub H H Rijnaarts, et al. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO_2 photocatalysis under simulated solar irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 132-141.
- [7] Vanna Sanna, Nicolino Pala, Valeria Alzari, et al. ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation[J]. Materials Letters, 2016, 162: 257-260.
- [8] Pratima Bhat, Uma Ullas Pradhan, Naveen Kumar S K. Synthesis and characterization of ZnO nano discs using wet chemical method for sensing applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 10763-10770.
- [9] Kamal H B, Antonious M S, Mekewi M A, et al. Nano ZnO /amine composites antimicrobial additives to acrylic paints[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2015, 24(4): 397-404.
- [10] Krishan Kumar, Bharti Rajesh Kumar Shyamlal, Aarohi Gupta, et al. Efficacious fungicidal potential of composite derived from nano-aggregates of Cu-Diclofenac complexes and ZnO nanoparticles[J]. Composites Communications, 2018, 10: 81-88.
- [11] Yong Hwan Lee, Misuk Cho, Jae-Do Nam, et al. Effect of ZnO particle sizes on thermal aging behavior of natural rubber vulcanizates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 148: 50-55.
- [12] Bishweshwar Pant, Mira Park, Gunendra Prasad Ojha, et al. Carbon nanofibers wrapped with zinc oxide nano-flakes as promising electrode material for super-capacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 522(15): 40-47.

- [13] Sayed M Saleh, Ahmed M Soliman, Mohamed A Sharaf, et al. Influence of solvent in the synthesis of nano-structured ZnO by hydrothermal method and their application in solar-still [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5 (1): 1219-1226.
- [14] Sun Jingchang, Li Peida, Gao Ruixue, et al. Piezo-phototronic effect enhanced photo-detector based on ZnO nano-arrays/ NiO structure [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 613-619.
- [15] Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 536-551.
- [16] Guo M Y, Fung M K, Fang F, et al. ZnO and TiO₂ 1D nano-structures for photocatalytic applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1328-1332.
- [17] Faisal M, Sher Bahadar Khan, Mohammed M Rahman, et al. Synthesis, characterizations, photocatalytic and sensing studies of ZnO nanocapsules [J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 672-677.
- [18] Dhanalakshmi A, Palanimurugan A, Natarajan B. Efficacy of saccharides bio-template on structural, morphological, optical and antibacterial property of ZnO nanoparticles [J]. Materials Science & Engineering C, 2018, 90: 95-103.
- [19] Zhou Ming, Zang Deli, Zhai Xianglin, et al. Preparation of biomorphic porous zinc oxide by wood template method [J]. Ceramics International, 2016, 42: 10704-10710.
- [20] Zhang Guodong, Chen Xiao, Zhao Jikuan, et al. Electrophoretic deposition of silver nanoparticles in lamellar lyotropic liquid crystal [J]. Materials Letters, 2006, 60: 2889-2892.
- [21] He Weiyang, Liu Jinrong, Cao Zhenzhu, et al. Preparation and characterization of monodisperse zirconia spherical nanometer powder via lamellar liquid crystal template method [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23: 1721-1727.
- [22] Wataru Sugimoto, Sho Makino, Ryota Mukai, et al. Synthesis of ordered mesoporous ruthenium by lyotropic liquid crystals and its electrochemical conversion to mesoporous ruthenium oxide with high surface area [J]. Journal of Power Sources, 2012, 204: 244-248.
- [23] Khiew P S, Radiman S, Huang N M, et al. Synthesis and characterization of copper sulfide nanoparticles in hexagonal phase lyotropic liquid crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268: 227-237.
- [24] Sun Zhenwen, Chen Xiao, Wang Luyan, et al. Synthesis of gold nanoplates in lamellar liquid crystal [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 326: 23-28.
- [25] George S Attard, Stephanie A A Leclerc, Stephanie Maniguet, et al. Liquid crystal phase templated mesoporous platinum alloy [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44-45: 159-163.
- [26] Wang Luyan, Chen Xiao, Zhao Jikuan, et al. Preparation of silver nanoparticles templated from amphiphilic block copolymer-based hexagonal liquid crystals [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 257-258: 231-235.
- [27] Avinash B Shivanandareddy, Manish Kumar, Sandeep Kumar. Lyotropic liquid crystals of CdS nanoribbons [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 264: 352-357.
- [28] Liu Chen, Li Youji, Xu Peng, et al. Supercritical-assisted liquid crystal template approach to synthesize mesoporous titania/multiwalled carbon nanotube composites with high visible-light driven photocatalytic performance [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 174-182.
- [29] Carlos Rodríguez-Abreu, Jordi Esquena, Kenji Aramaki, et al. Mesoporous silica from reverse lyotropic liquid crystals: a novel approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119: 338-343.
- [30] Su Bitao, Hu Changlin, Zuo Xianwei, et al. Preparation of ZnO nanoparticles and their catalytic property under solar light [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(1): 96-100.

收稿日期: 2018-09-06

(上接第 187 页)

- [3] Allard T, Calas G. Radiation effects on clay mineral properties [J]. Applied Clay Science, 2009, 43: 143-149.
- [4] Ewing R C, Weber W J, Clinard F W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste [J]. Progress in Nuclear Energy, 1995, 29(2): 63-127.
- [5] Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, et al. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(6): 1434-1484.
- [6] Meier Lorenz P, Kahr Guenter. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine [J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(3): 386-388.
- [7] 赵帅维, 杨仲田, 刘伟, 等. γ 辐照-热顺序老化对改性钠基膨润土微观结构的影响 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, 31(4): 040403-040407.

收稿日期: 2017-10-11

修稿日期: 2019-01-15