

生物炭制备及其在水污染控制中的应用

蒋春燕 石凤丽 李英杰 田森林*

(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘 要 生物炭孔隙发达、比表面积大、表面官能团丰富、具有“碳中性”特点,对很多物质表现出极强的吸附作用。近年来,生物炭的制备及应用备受关注。概述了生物炭的制备方法、性质及其影响因素,讨论了生物炭及其炭基复合材料的制备及应用研究,简述了生物炭对水体中有机污染物和重金属离子的去除效果和机理。虽然生物炭及其复合材料具有诸多优点,但生物炭的工程放大研究及技术经济可行性的系统评价方面的研究较少,仍是今后研究的重点。

关键词 生物炭,有机污染物,重金属,吸附

Research progress of preparation of biochar and its application for water pollution control

Jiang Chunyan Shi Fengli Li Yingjie Tian Senlin

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract Preparation and application of biochar have been gained increasing attention due to it has well-developed pores, large surface area, abundant surface functional groups, carbon neutral and strong adsorption for many substances. The preparation method and influencing factors of biochar were summarized, the preparation and application of biochar, as well as its carbon-based composite materials were discussed. The removal effect and mechanism of organic pollutants and heavy metal ions in water were briefly described. Although biochar and its composites have many advantages, there are few studies on the engineering amplification of biochar and the systematic evaluation of its technical and economic feasibility, which are still the focus of future research.

Key words biochar, organic contaminant, heavy metal, adsorption

生物炭是有机物在缺氧条件下通过热化学转化产生的一种固体物质,理论上任何有机物都可用来制备生物炭^[1],现实中廉价易得的生物质,如农作物秸秆、废弃林木、食品加工副产物、纸浆污泥和市政污泥等广泛用于生物炭的制备。采用这类生物质制备活性炭不仅能“变废为宝”,节约资源,还由于生物质的“碳中性”特点,减少二氧化碳(CO₂)的排放。

近年来,对生物炭的研究主要集中在生物炭的制备、改性及应用。

1 生物炭的性质及影响因素

1.1 生物炭的性质

生物炭的性质主要包括物理和化学性质。物理

性质主要包括生物炭的孔径、比表面积、颗粒粒径和机械强度等。化学性质主要包括元素组成、酸碱度、表面官能团种类及其含量等。通常生物炭的比表面积越大,对污染物的吸附能力越强^[2]。生物炭含碳量越高,其芳香度(aromaticity)越高,抗氧化性和生物降解性也越好。表面官能团越丰富,表面活性越强,越利于对污染物的去除。生物炭表面官能团主要有酚、醚、醌和酮类物质,是生物炭表面重要的吸附和化学反应活性位点^[3],对污染物的去除具有络合、酸催化降解等功能。

1.2 影响生物炭性质的因素

生物质原料组成可显著地影响生物炭的性质。Pacioni 等^[4]观察了生物质裂解前后的形貌,发现生

基金项目:国家自然科学基金(21707058,41761072)

作者简介:蒋春燕(1987-),女,硕士,主要从事污染环境修复研究。

联系人:田森林(1975-),男,博士,教授,主要从事污染环境修复研究。

生物炭的孔形成过程与原料中挥发分的释放有关,挥发分含量影响生物炭孔结构的形成和反应活性,生物质中的碱金属和碱土金属等也可影响生物炭的形貌。You 等^[5]在总结前人研究基础上发现,生物炭的比表面积和生物炭的含碳量有一定关系。通常以木材类生物质为原料制备的生物炭具有较大的比表面积,如松木生物炭比麦秸生物质比表面积要大。另外,具有较高矿物质含量的生物质原料制备的生物炭比表面积较小,这是因为生物质中的矿物质在高温下熔融造成了生物炭孔道堵塞^[6]。

制备温度也是影响生物炭性质的主要因素。Keiluweit 等^[7]发现,在 300~500℃条件下,生物炭中氧(O)和氢(H)元素的相对含量显著下降,这主要是由生物炭中弱键的断裂造成。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素等组分构成,这些组分分解温度各不相同,如纤维素和半纤维素分别在 198~257℃和 237~347℃条件下分解,而木质素在 277~497℃条件下开始分解^[8],所以制备温度通过影响生物质组分的分解,进而影响生物炭的性质。Chun 等^[9]以小麦残渣为生物炭原料,在 300~700℃条件下考察了温度对生物炭性质的影响,发现在 500~700℃条件下制得的生物炭碳化程度较高,比表面积较大,只含不到 3%(wt,质量分数,下同)的有机质和约 10%的含氧量,而在 300~400℃制得的生物炭的碳化程度较低,比表面积也较小,但有机碳含量高达 40%~50%,含氧量也大于 20%。木材类生物质含木质素较多,可制得较高产量的生物炭,制备的生物炭比表面积也较大。但需要的分解温度较高,可能导致生物炭表面活性官能团分解,甚至造成微孔结构坍塌,从而影响生物炭的物理化学性质。

2 生物炭及炭基复合材料的制备

2.1 生物炭的制备

生物炭的制备方法大致可分为热解、气化和水热碳化 3 种。热解通常在较低温度(300~900℃)和缺氧条件下进行,根据升温速率不同,热解又分为快速裂解和慢速裂解。Mohan 等^[10]研究表明慢速裂解得到的固相产物(生物炭)可达 35%,而快速裂解和气化得到的固体产物量仅 10%,快速裂解主要获得约 70%的液化油,而气化主要产物为约 85%的气体,这是因为气化温度较高(600~1200℃),生物质中大部分有机质被分解为气体,所以得到的生物炭产量较低,气体产物量较高^[11]。Lima 等^[12]认为,快速裂解需要生物质含水率低于 10%,快速升温把粒

径为 1~2mm 的生物质加温至 400~500℃,停留时间仅为 1~5s。水热碳化是以生物质为原料,以水为反应媒介,在一定温度和自产生压力下,生物质进行一系列复杂反应使其碳化的过程。水热碳化制备的水热炭中碳氢(H/C)和碳氧(O/C)的配合比远高于热解和气化方法制备的生物炭,说明水热炭的碳化程度较低。Sun 等^[13]采用 ¹³C 核磁共振(¹³C-NMR)表征,结果表明水热炭表面具有较丰富的羰基、甲氧基和芳基氧等,所以水热炭具有较强的亲水性。

气化方法制备的生物炭通常比慢速裂解所制得的生物炭的比表面积要小,这可能是高温条件下,生物质中的灰分熔融堵塞了孔径、高温微孔坍塌或者气化产生的焦油沉积等造成^[14],气化方法制备的生物炭颗粒粒径分布不均,从 45μm 至 2000μm 不等^[6]。由于气化温度较高,气化方法制备的生物炭表面的官能团通常比热解和水热碳化制备的要少,如含氧芳香 C—H 基团仅为 10%左右,而热解的为 23%~30%,这直接影响了生物炭的润湿性等^[15]。Brewer 等^[11]表征了以柳枝稷草和玉米秸秆为原料,分别采用热解和气化方法制得的生物炭,发现热解产生的生物炭稠环芳烃环数为 7~8,而气化所得生物炭稠环芳烃环数为 17,且具有较高的芳香度和聚合度,因此气化生物炭稳定性较好^[15]。

虽然慢速裂解能耗大、需要时间长,但生物炭产量较高、比表面积较大,仍是一种有效的生物炭制备方法^[16]。裂解方法中的温度显著影响生物炭的产量和性质。Chen 等^[17]在玉米秸秆的热解中发现,在温度由 250℃升高至 650℃条件下,生物炭产量由 66.5%下降至 26.7%,Yu 等^[18]以水葫芦为原料制备生物炭也发现,在温度由 500℃升高至 750℃条件下,生物炭产量由 33.4%下降到 17.3%。在水葫芦的慢速裂解中发现,在温度由 500℃升高至 750℃条件下,生物炭的比表面积由 33.4m²/g 显著增加至 894.5m²/g,但温度继续升高至 800℃条件下,生物炭的比表面积显著下降至 32m²/g,这可能是因为过高温度造成微孔坍塌。Mui 等^[19]也发现生物炭产量随温度升高而降低,在竹生物质的裂解中,在温度由 400℃升高至 500℃条件下,生物炭产量下降较为明显,这是因为生物质中的木质素和半纤维素的气化所致。热解温度也对生物炭比表面积造成影响。Zhu 等^[2]在以麦秆为原料制备生物炭也发现,在温度由 500℃增至 600℃条件下,生物炭的比表面积和孔体积均显著下降。因此,对不同的生物质,需要研究其合适的裂解温度。

2.2 生物炭基纳米复合材料的制备

很多学者还通过合成生物炭基纳米复合材料(Biochar-based Nano-composites)来改善生物炭性能,合成的复合材料同时具有生物炭和引入的纳米组分的优点,引入的功能性纳米颗粒不仅可提高对污染物的去除率,还可改变生物炭的比表面积、孔体积和表面活性位点等。开发的磁性生物炭成功克服了粉末生物炭使用后难以从液相溶液中分离回收的缺点,Xie等^[8]认为,磁性生物炭的出现打开了生物炭工程应用大门,增加了生物炭在环境修复领域大规模应用的可能性。

Chen等^[20]在裂解生物质前,先把铁离子(Fe^{3+} 、 Fe^{2+})沉淀在柑桔皮粉末上,通过透射电镜和X射线衍射仪等表征发现,证明了生物炭中磁性氧化铁的存在。Zhang等^[21]通过热解经氯化铁(FeCl_3)预处理后的生物质制备出了磁性生物炭,结果表明获得的磁性生物炭饱和磁化强度达到69.2emu/g,且制备的复合生物炭对水溶液中砷离子(As^{5+})具有较强的吸附能力。Reddy等^[22]也证明了生物炭表面形成的尖晶石型钴铁氧体,能够增强对水溶液中铅离子(Pb^{2+})和镉离子(Cd^{2+})的吸附能力。Zhang等^[23]制备的磁性水葫芦生物炭对水体中砷的去除率达到100%,而同等条件下,未经磁改性的生物炭对砷的去除率仅为8.9%。

科研人员还通过引入金属氧化物、石墨烯、多壁碳纳米管(MWCNTs)等功能性纳米粒子来改善生物炭性能。Zhang等^[24]采用慢速裂解法,以甘蔗渣、甜菜渣、杨木、花生壳和松木为原料来制备氧化镁(MgO)纳米复合生物炭并用于对水中磷酸盐和硝酸银的去除,发现以甜菜渣为原料制备的 MgO 纳米复合生物炭对磷酸盐的吸附能力达到835mg/g,以花生壳为原料制备的生物炭对硝酸盐的吸附能力可达94mg/g,吸附能力的提高可能是因为引入的 MgO 改善了生物炭的比表面积和孔隙率。Yu等^[18]通过在生物炭上负载氧化锌(ZnO)纳米颗粒来提高生物炭对铬离子(Cr^{5+})的去除能力,研究发现,大多数 Cr^{5+} 在吸附过程中被还原成了 Cr^{3+} ,这是因为 ZnO 纳米颗粒的光催化作用产生的光电子促进了 Cr^{5+} 的还原,进而提高对液相 Cr^{5+} 的去除率。Tang等^[25]发现通过石墨烯包覆的生物炭具有更大的比表面积、更多的表面官能团和更好的热稳定性,同时对汞等具有较强的去除能力。Inyang等^[26]也通过浸涂方法把MWCNTs包覆在生物炭上来改善生物炭性能,经包覆后的生物炭比表面积、

孔隙率和热稳定性均得到显著提高,对甲基蓝具有良好的去除能力。

3 生物炭在水污染控制中的应用

3.1 有机污染物的去除

Liu等^[27]采用废弃米糠和玉米芯制备生物炭并用于对苯酚的吸附,发现适宜条件下对苯酚的吸附量可达589mg/g,这种吸附作用主要来源于苯酚与生物炭上官能团的酸基反应和氢键作用。Kasozzi等^[28]在250℃、400℃和650℃条件下,分别以橡木和松木等制备生物炭并用于对邻苯二酚的吸附,发现随着热解温度升高,生物炭对邻苯二酚的吸附能力增强。Chen等^[29]比较了不同温度条件下制得的生物炭对萘酚和萘的吸附,发现对萘酚的最大吸附量发生在裂解温度为200℃的生物炭上,而最大的萘吸附量发生在裂解温度为700℃条件下,这可能是由于两者极性不同所致。Ahmad等^[30]以大豆秸秆和花生壳为原料分别在300℃和700℃制备生物炭,发现在较高温度700℃制得的活性炭比表面积较大,此时花生壳生物炭对三氯乙烯的最大吸附量可达到32.02mg/g。

除常规污染物外,生物炭用于水体中新型污染物如抗生素、内分泌干扰物等的吸附也受到了广泛的关注^[31]。

3.2 重金属离子去除

Inyang等^[32]采用甘蔗渣(BC)和经过厌氧消化后的甘蔗渣(DBC)来制备生物炭,发现经厌氧消化后的甘蔗渣制备的生物炭对铅的最大吸附量达到653.9mmol/kg,远大于甘蔗渣的31.3mmol/kg,这是因为DBC具有较多阳离子,具备较强的离子交换能力。他们还对比吸附后的生物炭进行了分析,发现吸附后生物炭上的 $-\text{COO}-$ 消失,同时有碳酸铅等固相物种生成,表明重金属离子发生了沉淀作用。Liu等^[33]也分别采用松木水热炭和米糠水热炭吸附水体中的铅离子,发现在300℃条件下,松木水热炭和米糠水热炭对铅的去除效果最好,分别为4.25mg/g和2.40mg/g。Chen等^[34]采用以市政污泥为原料制备的生物炭来吸附 Cr^{5+} ,发现在自然pH条件下,对 Cr^{5+} 的吸附能力约7mg/g。Elaiw等^[35]以非洲木豆壳为原料,分别用热解和微波辅助水热碳化法制备生物炭并用于对水体中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的去除,发现水热炭对2种重金属离子的去除效果均比热解炭要好,对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大去除率分别为45.3mg/g和38.3mg/g。这些研究表明,

以生物质为原料制备的生物炭均表现出对重金属离子去除效果较好,可实现污染物去除和废弃物利用的双赢目标。

Inyang 等^[36]综述了生物炭吸附重金属离子的机理,主要包括物理吸附、离子交换、静电作用、络合和沉淀等。由于生物炭(或生物炭上负载的功能性纳米颗粒)性质及重金属离子特性各不相同,在实际吸附中,通常多种吸附机理同时存在。另外,生物炭去除重金属离子过程还可能发生氧化还原反应,此过程可改变重金属离子价态,进而影响其吸附行为。

4 结论及展望

生物质原料、制备方法等均可显著影响生物炭性质,生物炭性质又决定了其应用领域,可通过原料选择、制备方法等实现对生物炭的可控制备,尤其是通过合成生物炭基纳米复合材料可以同时发挥生物炭和纳米粒子优势,有效改变生物炭的比表面积、孔隙率及表面性质等,从而提高对污染物的去除率。近年来,研究主要集中在实验室模拟污水,在实际污染水体中的应用研究还较缺乏,实际污染水体中通常含有多种污染物,协同去除或选择性去除某些污染物,并对吸附后的污染物进行回收利用具有重要意义。另外,多年来研究主要集中于生物炭的制备及其对污染物去除机理的研究,关于污染物的脱附及吸附剂的重复再生使用报道较少,需要进一步加强研究,系统评价生物炭的技术经济可行性,为生物炭的工程应用提供强有力的支撑。

参考文献

- [1] Kuppasamy S, Thavamani P, Megharaj M, et al. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: current knowledge and future research directions[J]. *Environment International*, 2016, 87(2): 1-12.
- [2] Zhu N, Yan T, Qiao J, et al. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization[J]. *Chemosphere*, 2016, 164(12): 32-40.
- [3] Xue Y, Gao B, Yao Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200(34): 673-680.
- [4] Pacioni T R, Soares D, Domenico M D, et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification[J]. *Waste Management*, 2016, 58(12): 221-229.
- [5] You S, Ok Y S, Chen S S, et al. A critical review on sustainable biochar system through gasification: energy and environmental applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246(10): 242-253.
- [6] Hansen V, Müller-Stöver D, Ahrenfeldt J, et al. Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 72(1): 300-308.
- [7] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [8] Xie T, Reddy K R, Wang C, et al. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(9): 939-969.
- [9] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [10] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(5): 191-202.
- [11] Brewer C E, Schmidt-Rohr K, Satrio J A, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems[J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 386-396.
- [12] Lima I M, Boateng A A, Klasson K T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(11): 1515-1521.
- [13] Sun K, Ro K, Guo M, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5757-5763.
- [14] Peterson S C, Jackson M A. Simplifying pyrolysis: using gasification to produce corn stover and wheat straw biochar for sorptive and horticultural media[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 53(2): 228-235.
- [15] Ducouso M, Weiss-Hortala E, Nzihou A, et al. Reactivity enhancement of gasification biochars for catalytic applications[J]. *Fuel*, 2015, 159(11): 491-499.
- [16] Liu W J, Jiang H, Yu H J. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251-12285.
- [17] Chen Y, Yang H, Wang X, et al. Biomass-based pyrolytic poly-generation system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107(3): 411-418.
- [18] Yu J, Jiang C, Guan Q, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth[J]. *Chemosphere*, 2018, 195(12): 632-640.
- [19] Mui Edward L K, Cheung W H, Valix M, et al. Dye adsorption

- onto char from bamboo[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 1001-1005.
- [20] Chen B, Chen Z, Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 716-723.
- [21] Zhang M, Gao B, Varoosfaderani S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. Bioresource Technology, 2013, 130(2): 457-462.
- [22] Reddy D H K, Lee S M. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal[J]. Colloids and Surfaces A, 2014, 454(1): 96-103.
- [23] Zhang F, Wang X, Xionghui J, et al. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar[J]. Environmental Pollution, 2016, 216(9): 575-583.
- [24] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210(4): 26-32.
- [25] Tang J, Lv H, Gong Y, Huang Y. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal[J]. Bioresource Technology, 2015, 196(11): 355-363.
- [26] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, et al. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236(2): 39-46.
- [27] Liu W J, Zeng F X, Jiang H, et al. Preparation of high adsorption capacity biochars from waste biomass [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 8247-8252.
- [28] Kasozi G N, Zimmerman A R, Nkediakizza P, et al. Catechol and humic acid sorption on to a range of laboratory-produced black carbons (biochars) [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(16): 6189-6195.
- [29] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. Chemosphere, 2009, 76(1): 127-133.
- [30] Ahmad M, Lee S S, Dou X, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. Bioresource Technology, 2012, 118(8): 536-544.
- [31] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review [J]. Bioresource Technology, 2017, 246(7): 150-159.
- [32] Inyang M, Gao B, Ding W, et al. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse [J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(12): 1950-1956.
- [33] Liu Z, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/3): 933-939.
- [34] Chen T, Zhou Z, Han R, et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism [J]. Chemosphere, 2015, 134(9): 286-293.
- [35] Elaigwu S E, Rocher V, Kyriakou G, et al. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3467-3473.
- [36] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 46(4): 406-433.

收稿日期: 2018-01-22

修稿日期: 2019-02-08

(上接第 234 页)

- [15] 张彬, 胡艳玲, 李欢, 等. 锌-钼抗菌白炭黑粉体的改性及抗菌性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2714-2719.
- [16] Manikandan A, Manikandan E, Meenatchi B, et al. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La:ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 723(11): 1155-1161.
- [17] Mao Cuiping, Zhang Bin, Tang Xiaoning, et al. Optimized preparation of zinc-inorganic antibacterial material containing samarium using response surface methodology [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(9): 900-906.
- [18] Theivarasu C, Indumathi T. Effect of rare earth metal ion Ce^{3+} , on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by the co-precipitation method [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(4): 3664-3671.
- [19] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
- [20] 何书美. 利用傅里叶变换红外-拉曼光谱研究金属阳离子对含氧酸根结构的影响[J]. 中国测试, 2014, 40(1): 40-42.
- [21] 杨靖, 侯海云. 溶胶-凝胶法载银 SiO_2 杂化材料的红外光谱和热分析[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1610-1616.
- [22] Fu T, Tang J, Chen K, et al. Visible, near-infrared and infrared optical properties of silica aerogels [J]. Infrared Physics & Technology, 2015, 71: 121-126.

收稿日期: 2018-10-01

修稿日期: 2018-11-30