

# 磁性黏土基 $\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及其光催化性能

王 璐<sup>1</sup> 朱蓓蓓<sup>1</sup> 李 蓉<sup>2</sup> 李 亚<sup>2</sup>

(1.南通职业大学,南通 226007;2.南通科技职业学院,南通 226007)

**摘 要** 采用溶剂热法将酸改性凹凸棒黏土(AATP)和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子复合,制备出磁性凹凸棒黏土复合载体(MATP);采用水热法在 MATP 上负载活性组分  $\text{TiO}_2$ ,制成新型磁性复合光催化剂( $\text{TiO}_2/\text{MATP}$ )。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、X 射线能谱(EDS)、比表面积分析和振动磁强计(VSM)等对样品进行了表征。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  复合材料包含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性组分和锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  活性组分,保持了凹凸棒黏土的纳米棒状和多孔结构,BET 比表面积为  $130.88\text{m}^2/\text{g}$ ,饱和磁化强度为  $14.40\text{emu/g}$ 。对罗丹明 B 染料降解实验表明, $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  复合材料具有较高暗吸附特征和光催化活性,20min 暗吸附率可达 39.0%;在紫外光照射下,50min 降解率达到 97.2%。

**关键词** 磁性,凹凸棒黏土,二氧化钛,光催化

## Fabrication and photocatalytic property of magnetic clay-based $\text{TiO}_2$ composite

Wang Lu<sup>1</sup> Zhu Beibei<sup>1</sup> Li Rong<sup>2</sup> Li Ya<sup>2</sup>

(1.Nantong Vocational University,Nantong 226007;

2.Nantong College of Science and Technology,Nantong 226007)

**Abstract** The magnetically composite support  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles/attapulgite (MATP) was prepared by solvothermal method using acid activated attapulgite (AATP) as starting material. A new magnetic photocatalyst ( $\text{TiO}_2/\text{MATP}$ ) was obtained by hydrothermal method with immobilizing the active component  $\text{TiO}_2$  onto MATP. The as-prepared sample was characterized by XRD, Raman, TEM, EDS, specific surface area analyzer and VSM. Results showed that the photocatalyst contained  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and anatase  $\text{TiO}_2$ . Meanwhile,  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  retain the nanorod and porous structure, which specific surface area was  $130.88\text{m}^2/\text{g}$  and magnetization was  $14.40\text{emu/g}$ . Further study of Rhodamin B degradation demonstrated that  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  had excellent dark adsorptive capability as well as photocatalytic activity. The adsorption rate of  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  for Rhodamine B can attain to 39.0% within 20min, and the degradation rate of Rhodamin B can reach 97.2% with in 50min under the ultraviolet light irradiation.

**Key words** magnetism, attapulgite,  $\text{TiO}_2$ , photocatalysis

近年来,随着全球经济和工业的快速发展,半导体光催化技术作为一种理想的环境污染治理方法而引起广泛关注<sup>[1]</sup>。在诸多半导体光催化材料中,纳米  $\text{TiO}_2$  因具有光催化活性强、化学性质稳定、无毒、成本低廉等优点被广泛应用于环境治理、洁净能源生产、抗菌杀菌等领域<sup>[2]</sup>。在光催化过程中,纳米  $\text{TiO}_2$  吸收能量大于等于其禁带宽度的光子,致使价带电子被激发跃迁到导带,产生电子空穴对,其中部分电子空穴对在半导体的体相和表面发生复合,而迁移到表面且未发生复合的载流子与表面吸附的化学物质相互作用,最终将这些化学物质分解<sup>[3]</sup>。纳

米  $\text{TiO}_2$  光催化在有机废水的处理应用中具有了一定的效果,然而,由于纳米  $\text{TiO}_2$  粒径较小、易团聚失活、难以回收和循环利用,致使其催化效率降低、操作成本上升等,这些弊端使其应用受到了限制<sup>[4]</sup>。因此,制备比表面积大、分散性好、易回收、可循环使用的  $\text{TiO}_2$  光催化剂成为目前光催化领域的热点之一。研究表明,将  $\text{TiO}_2$  负载到具有磁性的吸附性载体上是行之有效的方法:一方面,通过载体的吸附和表面富集,在催化剂周围形成较高浓度的污染物,为  $\text{TiO}_2$  提供了高浓度污染物光催化反应环境,有助于提高污染物光催化降解反应速率<sup>[5]</sup>;另一方面,

**基金项目:**江苏省高校优秀中青年骨干教师和校长境外研修计划资助;南通市科技计划项目(MS12015040、CP12015006);南通职业大学重点科研课题(17ZK01)

**作者简介:**王璐(1982-),女,博士,讲师,主要研究方向为水处理技术。

通过外磁场作用使光催化剂从反应体系中快速富集回收,实现循环再利用<sup>[6]</sup>。凹凸棒黏土(ATP)是一种以凹凸棒石为主要成分的多孔型链层状含水富镁铝硅酸盐类黏土矿物,在我国安徽、江苏等省储量丰富<sup>[7]</sup>。ATP 所具有的特殊晶体结构、形态及物理化学性质,赋予其大比表面积以及良好的吸附、载体性能。本课题组在前期研究工作中,从 ATP 高效综合利用出发,以天然矿物 ATP 为原料, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为铁源,通过工艺简单、能耗低的溶剂热合成法,制备了优良催化剂载体—— $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子/ATP 可磁分离复合材料<sup>[8]</sup>。在前期研究基础上,本课题组首先以具有大比表面积的盐酸改性凹凸棒黏土(AATP)为原料,制备了磁性凹凸棒黏土(MATP);进而以 MATP 为载体,以氟钛酸铵为钛源,采用水热法制备了纳米  $\text{TiO}_2$ /磁性凹凸棒黏土复合材料( $\text{TiO}_2$ /MATP),并研究了其物理化学性能和光催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

ATP,江苏澳特邦非金属矿业有限公司;盐酸、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氟钛酸铵、二乙二醇、罗丹明 B、 $\text{TiO}_2$  (P25),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;实验用水为去离子水。

台式低速离心机(DD5 型),湖南湘立科学仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV1801 型),北京北分瑞利分析仪器有限公司;光化学反应器(BL-GHX-V 型),上海比朗仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,ULTIMA IV 型),日本理学电机株式会社;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型),日本电子株式会社;X 射线能谱仪(EDS,INCA X-act 型),英国牛津仪器公司;4 站全自动比表面及孔隙度吸附分析仪(Quadratorb SI 型),美国康塔仪器有限公司;振动样品磁强计(VSM,7400 型),美国 Lake Shore 公司。

### 1.2 复合光催化剂的制备

ATP 提纯:取一定量球磨机球磨后的 ATP,用水配成 5% 的浆料(wt,质量分数,下同);机械搅拌 3h 后,离心分离;将上层浑浊液抽滤,滤饼在  $105^\circ\text{C}$  下烘干,研磨过 200 目筛,备用。

AATP 制备:在 100mL 烧瓶中依次加入 5g 上述步骤制备的 ATP 和 50mL 6mol/L 的盐酸溶液;在搅拌条件下于  $110^\circ\text{C}$  油浴中回流 1h;产物经离心

分离,用去离子水洗涤至无  $\text{Cl}^-$ ;然后于  $105^\circ\text{C}$  下干燥,备用。

MATP 制备:称取 0.79g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于到 65mL 二乙二醇中,然后加入 0.5g AATP,超声波处理 15min,分散均匀;然后转移至 100mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,密封后置于  $240^\circ\text{C}$  的电热鼓风干燥箱中陈化 24h;随后自然冷却至室温,用磁铁收集固体产物;然后将固体产物用乙醇洗涤 6 次,于  $60^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 8h,即得 MATP。

$\text{TiO}_2$ /MATP 制备<sup>[9]</sup>:称取 0.39g 氟钛酸铵溶于 65mL 去离子水中,继而加入 0.97g 尿素,搅拌溶解;然后加入 0.5g MATP,超声波处理 30min;分散均匀后,转移至 100mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中;密封后置于  $160^\circ\text{C}$  的电热鼓风干燥箱中陈化 6h,自然冷却至室温;然后用磁铁收集固体产物,用去离子水和乙醇交替洗涤 6 次后,于  $60^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 8h,即得  $\text{TiO}_2$ /MATP。

### 1.3 样品表征

利用 X 射线衍射仪记录样品的 XRD 谱图,Cu 靶( $\lambda = 0.154\text{nm}$ ),操作电压 40kV,操作电流 40mA,扫描速率  $10(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta = 5 \sim 75^\circ$ ;通过透射电子显微镜获得样品的 TEM 图片,加速电压为 120kV,样品用乙醇做溶剂超声分散,滴加在铜网上;利用 X 射线能谱仪对样品进行元素分析;利用比表面及孔隙度吸附分析仪测定  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线,BJH 法计算样品孔径分布,BET 法计算样品比表面积;室温下通过振动样品磁强计测定样品磁性能。

### 1.4 光催化性能评价

在光反应器中,利用 300W 高压汞灯为光源,研究  $\text{TiO}_2$ /MATP 对罗丹明 B 的光催化性能:将 100mg  $\text{TiO}_2$ /MATP 加入至 40mL 浓度为 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中,置于光反应器中,黑暗下搅拌 20min,使溶液达到吸附脱附平衡;然后将溶液进行光催化反应,光源离样品管的距离为 5cm;每隔 10min 取出 1.5mL 溶液,离心分离,取上清液,用紫外-可见分光光度计测定溶液在 552nm 处的吸收强度;通过吸收标准曲线计算罗丹明 B 溶液的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AATP、MATP 及 $\text{TiO}_2$ /MATP 的表征

图 1 是 AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2$ /MATP 的 XRD 谱图。从 AATP 的 XRD 谱图可以看出,在  $2\theta$  为  $8.6^\circ$  处出现的尖锐且强度较高的衍射峰为 ATP

(110)晶面特征衍射峰<sup>[10]</sup>,在  $13.9^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 处出现的衍射峰分别为 ATP(200)、(130)、(121)晶面衍射峰<sup>[11]</sup>, $2\theta$  为  $26.6^\circ$ 处出现较强的吸收峰为石英的特征衍射峰<sup>[12]</sup>。从 MATP 的 XRD 谱图可以看出,MATP 的结构中包含 ATP 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  两者的特征峰,ATP 的特征峰强度有所减弱,但仍保持原有结构。在  $2\theta$  为  $18.3^\circ$ 、 $30.1^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.0^\circ$ 、 $56.9^\circ$ 和  $62.5^\circ$ 处出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面衍射峰(JCPDS 19-0629)<sup>[13]</sup>。由  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的 XRD 谱图可知,除 ATP 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  两者的特征峰外,在  $2\theta$  为  $25.3^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $47.8^\circ$ 、 $54.0^\circ$ 、 $54.8^\circ$ 、 $62.5^\circ$ 、 $68.9^\circ$ 、 $69.9^\circ$ 和  $74.9^\circ$ 处出现了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面衍射峰(JCPDS 21-1272)<sup>[14]</sup>。由谢尔公式估算复合材料中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的平均直径分别为 16.1nm 和 19.8nm。

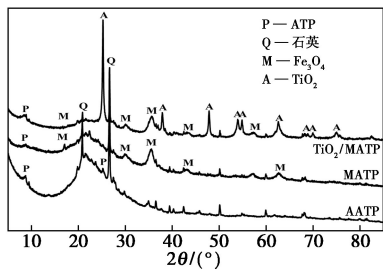


图 1 AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的 XRD 谱图

图 2 和图 3 分别为  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的 TEM 图片

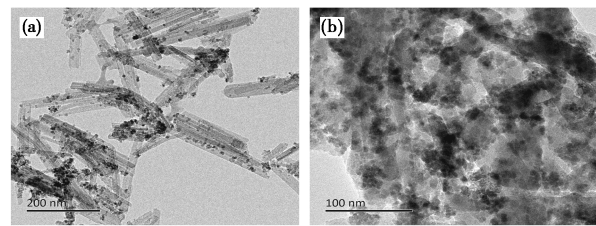


图 2  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的 TEM 图

[(a)  $\times 50 \text{ k}$ ; (b)  $\times 100 \text{ k}$ ]

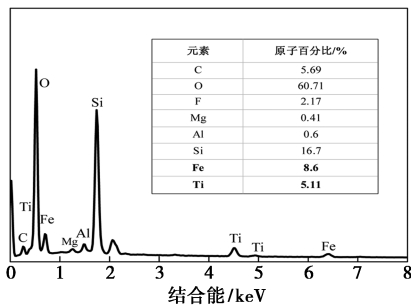


图 3  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的 EDS 谱图

和 EDS 谱图。从图 2 可以看出,ATP 呈一维纳米棒状结构,直径约 20nm,长度为 200~600nm。粒径分别约为 15nm 和 20nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  纳米粒子较为均匀地负载在 MATP 表面,与 XRD 计算结果吻合。从图 3 可以看出,在  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  复合光催化剂的体系中,同时含有 Fe 元素和 Ti 元素,结合 XRD 的表征结果,进一步证明体系中有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  存在。

通过 BET- $\text{N}_2$  方法考察了 AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的物理结构特征参数,见图 4 和表 1。由图 4 可以看出,三者的氮气吸附和脱附等温线属于 IV 型吸附特性和 H3 型回滞环,表明存在介孔结构。由表 1 可知,基于 BET 分析方法,AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的比表面积分别为 255.27、177.84 和  $130.88 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结合 TEM 可知,黏土的一维纳米棒状晶体结构和分散后杂乱堆积晶体间隙提供了较大的比表面积。基于对脱附曲线的分析,AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的平均孔径分别为 16.44、15.90 和 13.29nm,孔体积分别为 0.65、0.54 和  $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的比表面积、平均孔径及孔体积逐次减小,可能是因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  纳米粒子分别进入黏土层间造成孔道堵塞所致。

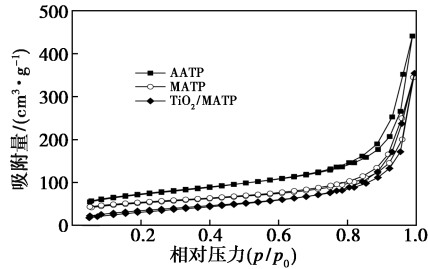


图 4 AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的  $\text{N}_2$  吸附等温曲线

表 1 AATP、MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的孔结构

| 样品                         | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 平均孔径/<br>nm | 孔体积/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|----------------------------|-----------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|
| AATP                       | 255.27                                        | 16.44       | 0.65                                          |
| MATP                       | 177.84                                        | 15.90       | 0.54                                          |
| $\text{TiO}_2/\text{MATP}$ | 130.88                                        | 13.29       | 0.50                                          |

为考查所制备 MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的磁分离效果,室温下采用 VSM 对 MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  进行了磁性性能分析,见图 5。由图可知,所制备的 MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  在室温下具有闭合的

磁滞回线,饱和磁强度分别为 17.38emu/g 和 14.40emu/g,且样品的剩余磁化强度和矫顽力均较小,说明 MATP 和  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  都具有顺磁特性<sup>[15]</sup>。 $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的饱和磁化强度减小是由于包覆层阻碍磁化效应和磁性组分相对比例减小共同作用导致。如插图所示, $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  所具有的这种顺磁特性对于外部磁场有很快的磁响应,有助于其在液相体系中快速富集,有效解决了催化剂分离回收难题。

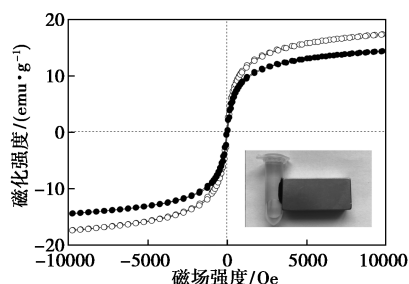


图 5 MATP、 $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的磁滞回线及  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  磁分离效果图(插图)

## 2.2 $\text{TiO}_2/\text{MATP}$ 的光催化性能评价

通过紫外光下降解罗丹明 B 考察了  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的光催化性能,实验结果如图 6 所示。对比  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  和 P25 两种样品对罗丹明 B 光催化降解性能,可以看出  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的光降解速率明显快于 P25。以 P25 为催化剂,紫外光照射下 80min 可以基本完全降解罗丹明 B;而相同条件下,以  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  为催化剂,紫外光照射 50min 后罗丹明 B 完全降解,降解率达 97.2%。 $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  表现出高效的光催化降解性能归因于载体优异的吸附性能。实验证明,在紫外光照射前,有大约 39% 的罗丹明 B 被  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  吸附,而 P25 的暗吸附量只有 2%。一方面,链层状多孔结构的 MATP 作为载体提高了光催化剂的比表面积,增加了反应活性位。有机物分子被吸附后, $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  周围有机物分子浓度大幅增加,在浓度梯度和扩散的作用

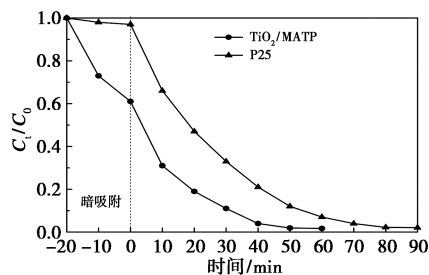


图 6  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  和 P25 对罗丹明 B 的催化降解性能曲线

下使得有机物分子更容易达到  $\text{TiO}_2$  表面被降解<sup>[16]</sup>。另一方面,磁性组分产生的磁场加速了催化剂界面电子转移,抑制光生电子与空穴的复合,使光生电子与空穴得以有效分离,提高了催化剂的光催化效率<sup>[17]</sup>。

采用一级反应动力学方程[式(1)]对紫外光照下  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  和 P25 光催化降解罗丹明 B 的性能进行线性拟合,动力学曲线如图 7 所示。

$$\ln(C_0/C_t) = A + kt \quad (1)$$

式中,  $A$  为常数;  $k$  为表观速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $C_0$  为罗丹明 B 溶液初始质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_t$  为  $t$  时刻罗丹明 B 溶液质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $t$  为时间,  $\text{min}$ 。

$\text{TiO}_2/\text{MATP}$  体系中  $\ln(C_0/C_t) = 0.483 + 0.064t$ , 相关系数为 0.97709; P25 体系中,  $\ln(C_0/C_t) = -0.149 + 0.047t$ , 相关系数为 0.98754。可见拟合相关系数较高,基本符合一级反应动力学规律。罗丹明 B 在  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  和 P25 催化下的反应速率常数分别为  $0.064\text{min}^{-1}$  和  $0.047\text{min}^{-1}$ , 进一步说明将  $\text{TiO}_2$  负载在 MATP 上有效提升了其对罗丹明 B 的降解能力。

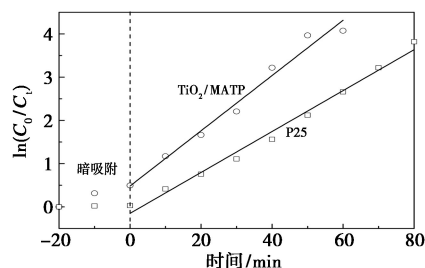


图 7  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  和 P25 对罗丹明 B 溶液降解率的一级动力学曲线

催化剂稳定性和可重复利用性于催化剂的实际应用非常重要,本实验考察了  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  的循环光催化活性。催化反应结束后用磁铁收集  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$ ,然后用去离子水和乙醇交替洗净、烘干;相同条件下再次用于催化降解罗丹明 B,测定其光催化活性,结果如图 8 所示。由图可见,经过 4 次循环

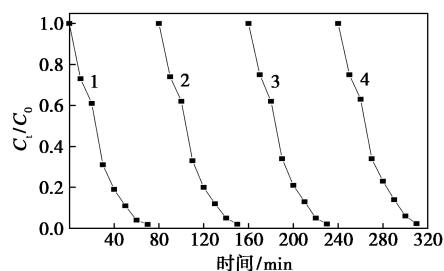


图 8 循环次数对  $\text{TiO}_2/\text{MATP}$  光催化性能的影响曲线

后, TiO<sub>2</sub>/MATP 对罗丹明 B 的降解效果仅略有降低,说明 TiO<sub>2</sub>/MATP 复合材料具有良好的重复使用性能。

### 3 结论

以 AATP 为载体, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子为磁性组分,采用溶剂热法制备了磁性黏土载体——MATP;以氟钛酸铵为钛源,采用水热法成功地将具有光催化活性的 TiO<sub>2</sub> 包覆于 MATP 上,其中 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿相。负载后样品的孔道部分堵塞,因此比表面积、平均孔径、孔容均降低。该催化剂在罗丹明 B 降解实验中表现出较高的光催化活性,光催化活性的提高基于复合催化剂的强吸附性,且所制备复合体系具有较好的磁性特征,在外部磁场作用下能够迅速富集,可实现简便分离回收。

### 参考文献

- [1] 林本兰,崔升,沈晓冬,等.多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J].现代化工,2016,36(2):7-11.
- [2] Deng L J, Xie Y, Zhang G K. Synthesis of C-Cl-codoped titania/attapulgite composites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Chin J Catal, 2017, 38(2): 379-388.
- [3] 赖璐璐.高效二氧化钛光催化剂的低温常压制备及性能研究[D].杭州:浙江大学,2017.
- [4] 郭天中,徐志永.纳米二氧化钛/硅藻土复合材料制备及光催化性能研究[J].无机盐工业,2017,49(4):79-82.
- [5] Huang D, Miyamoto Y, Matsumoto T, et al. Preparation and characterization of high-surface-area TiO<sub>2</sub>/activated carbon by low-temperature impregnation [J]. Sep Purif Technol, 2011, 78(1): 9-15.
- [6] 高平强,张岩,温晓晴,等.核壳结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> 磁性纳米复合材料的制备及性能表征[J].应用化工,2017,46(3):413-416.
- [7] Li Y, Hu J C, Han P F. Synthesis of magnetically modified palygorskite composite for immobilization of *Candida sp* 99-125 lipase via adsorption[J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23(5): 822-826.
- [8] 王璐,杨烨,李亚,等.可磁分离凹凸棒黏土复合材料的溶剂热法制备及表征[J].现代化工,2018,38(5):109-111.
- [9] 许兵.α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米材料的微结构调控及其光催化性能研究[D].济南:山东大学,2012.
- [10] Chen L, Xu J Z, Hu J. Removal of U(VI) from aqueous solutions by using attapulgite/iron oxide magnetic nanocomposites[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 297: 97-105.
- [11] Fan Q H, Li P, Chen Y F, et al. Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(3): 1851-1859.
- [12] Xavier K C M, Santos M R M C, Osajima J A, et al. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: xrd, surface area, morphological and chemical composition[J]. Mater Res, 2014, 17(8): 3-8.
- [13] Zhao G H, Wang J Z, Li Y F, et al. Enzymes immobilized on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@clays nanocomposites: preparation, characterization, and a new strategy for the regeneration of supports[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 6350-6359.
- [14] Dong W Y, Yao Y W, Sun Y J, et al. Preparation of three-dimensional interconnected mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites with high photocatalytic activities[J]. Chin J Catal, 2016, 37: 846-854.
- [15] Yu J, Yang Q X. Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine[J]. Appl Clay Sci, 2010, 48: 185-190.
- [16] 刘亚兰.活性炭纤维负载二氧化钛光催化剂的制备及性能评价[D].哈尔滨:东北林业大学,2009.
- [17] 张齐,李裕,孙翠桃.磁性炭基 TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及降解罗丹明 B 的研究[J].化工新型材料,2015,43(10):180-183.
- [18] 及光催化性能研究[J].陕西科技大学学报,2016,34(5):60-64,76.
- [19] 韩文华,刘诗新,邢甜甜,等.ZIF-8 微纳晶体的控制合成[J].化工时刊,2017,31(11):15-19.
- [20] Cheng B, Samulski E T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios[J]. Chem Commun, 2004, 8: 986-987.
- [21] 潘荣飞,郑兴芳.稀土 Ce 掺杂 ZnO 光催化剂的制备及研究[J].广东化工,2017,44(7):35-36,47.
- [22] 余长林,杨凯,余济美,等.稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J].物理化学学报,2011,27(2):505-512.
- [23] 杨玲,毛健,侯廷红,等.稀土铈掺杂纳米 ZnO 抗菌复合材料研究[J].化工新型材料,2005,33(2):15-17.

收稿日期:2018-03-22

收稿日期:2019-02-16

修稿日期:2019-04-10

(上接第 152 页)

- [12] 郭红霞,吴晨光,崔素萍,等.Ce 掺杂 ZnO/膨润土复合光催化材料的制备及其性能[J].纳米技术与精密工程,2014(5):313-319.
- [13] Saravanan R, Agarwal S, Gupta V K, et al. Line defect Ce<sup>3+</sup> induced Ag/CeO<sub>2</sub>/ZnO nanostructure for visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 353: 499-506.
- [14] 张彭义,贾瑛.光催化材料及其再环境净化中的应用[M].第一版,北京:化学工业出版社,2016,92-98.
- [15] 郭娇,张亚昆,陈改荣,等.不同溶剂 ZIF-8 基制备 ZnO 及可见光催化性能研究[J].化学研究与应用,2018,30(2):303-309.
- [16] Akdogan G, Stolarski T A. Wear in metal/silicon nitride sliding pairs[J]. Ceramics International, 2003, 29: 435-446.
- [17] 刘俊莉,惠爱平,李妍,等.“蝉蛹状”Ce 掺杂纳米 ZnO 的制备