

## 煅烧温度对 $\text{TiO}_2$ /硅藻土晶型结构与光催化性能的影响

汪 滨, 张广心, 郑水林, 刘泽宇

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 以多孔非金属矿物硅藻土为载体, 钛酸四丁酯为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合光催化材料。通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectroscopy)等方法对硅藻土及不同温度处理得到的复合样品的晶体结构、表面性能及形貌进行表征。结果表明: 载体硅藻土能够提高  $\text{TiO}_2$  的晶型转变温度, 并且使  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒分散均匀, 有效抑制了团聚行为的发生。以 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液为目标降解物, 250 W 汞灯为光源, 研究不同热处理温度对  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料的光催化活性的影响。结果表明: 750℃煅烧 2 h 的样品光照 120 min 对罗丹明 B 的去除率接近 100%, 与 Degussa P25 的去除率相当。此时样品中具有两种  $\text{TiO}_2$  晶型(A:R=9:1), 说明  $\text{TiO}_2$  的混晶效应能够有效地抑制光生电子-空穴复合, 使样品具有比单一锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  更好的光催化性能。

**关 键 词:** 硅藻土;  $\text{TiO}_2$ ; 晶型; 光催化

**中图分类号:** TD98 **文献标识码:** A

## Effect of Calcination Temperature on Crystal Structure and Photocatalytic Property of $\text{TiO}_2$ /Diatomite Nanoparticles

WANG Bin, ZHANG Guang-Xin, ZHENG Shui-Lin, LIU Ze-Yu

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$ /diatomite photocatalysts were synthesized by a facile Sol-Gel method using diatomite as supporter and tetrabutyl titanate (TBOT) as precursor. The crystalline and morphological properties of catalysts with different calcination temperatures were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. Results reveal that the crystallite size becomes larger and the anatase phase transforms to the rutile phase at elevated temperature. Compared with unimmobilized  $\text{TiO}_2$ , the diatomite supporter impedes the transformation and prevents nano- $\text{TiO}_2$  particles from aggregation. The effect of calcination temperature on photocatalytic reactivities of these catalysts was investigated by UV-assisted degradation of 10 mg/L Rhodamine B (RhB). The sample calcined at 750℃ exhibits significantly enhanced reactivity with the removal rate of RhB up to about 100% after irradiation for 120 min, equivalent to that of Degussa P25 under similar conditions. The highest photocatalytic activity is observed in  $\text{TiO}_2$ /diatomite calcined under 750℃ which can be attributed to the presence of anatase and rutile phases in an appropriate ratio at 9:1.

**Key words:** diatomite;  $\text{TiO}_2$ ; crystallization; photocatalysis

二氧化钛作为化学性质稳定、无毒、高效、相对廉价的光催化剂, 已经在水处理和空气净化等方

收稿日期: 2013-06-25; 收到修改稿日期: 2013-08-26

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划重点项目(2011BAB03B07)

National Technology R&D Program in the 12<sup>th</sup> five years plan of China (2011BAB03B07)

作者简介: 汪 滨(1987-), 男, 博士研究生. E-mail:wangbin-coca@163.com

通讯作者: 郑水林, 教授. E-mail:shuilinzh@sina.com

面得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。在足够能量强度的光线照射下, TiO<sub>2</sub> 价带中的电子(e<sup>-</sup>)会被激发而跃迁到导带, 进而在价带上产生相应的空穴(h<sup>+</sup>)。这些电子-空穴对在 TiO<sub>2</sub> 表面, 通过氧化还原反应将有机污染物最终降解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[2-3]</sup>。然而, 实际应用中 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体往往是处于气-固相或液-固相的悬浮体系, 在光催化降解过程中, 由于纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的粒径非常小、极易团聚、且难于从悬浮体系中分离回收再利用, 所以造成光催化效率下降、成本上升等问题。因此, 许多研究者都致力于开发负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 如以硅藻土、蛋白土、白炭黑、高岭石等多孔非金属矿物材料为载体, 采用 TiCl<sub>4</sub> 低温水解法制备 TiO<sub>2</sub>/非金属矿物复合光催化材料<sup>[4-7]</sup>。然而, 低温水解沉淀法需要 5℃ 以下的低温来控制水解反应速率, TiCl<sub>4</sub> 作为钛源在使用时易挥发, 同时制备的复合光催化材料中纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒团聚现象较为严重, 难以实现均匀负载。为此本研究采用溶胶-凝胶法, 以钛酸四丁酯(TBOT)作为钛源, 在室温条件下进行负载反应, 以期达到使纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀固载于载体表面的目的。

硅藻土是由硅藻的遗骸沉积所形成, 包含大量分布规则的微细孔道, 所以具有比表面积大、吸附性能强、密度低、储量丰富等特点<sup>[8]</sup>。将天然多孔矿物硅藻土作为纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的载体, 一方面可以使 TiO<sub>2</sub> 颗粒分散固载在硅藻土上, 实现抑制 TiO<sub>2</sub> 颗粒团聚、利于催化剂分离回收再利用的目的; 另一方面还可以利用天然硅藻土的强吸附性能, 增加催化剂表面污染物的浓度, 达到提高降解速率的目的<sup>[9]</sup>。本实验采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化材料, 对不同煅烧温度下得到的样品进行微观形貌和晶体结构分析, 并以罗丹明 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 试剂

硅藻土原矿产于吉林某硅藻土矿。钛酸四丁酯(TBOT, C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti), 分析纯, 北京市兴津化工厂; 无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 分析纯, 北京化工厂; 冰醋酸(CH<sub>3</sub>COOH), 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; 浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 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 TiO<sub>2</sub>/硅藻土的制备

首先对硅藻土原矿(raw diatomite)进行选矿提纯, 得到提纯硅藻土(purified diatomite), 作为 TiO<sub>2</sub>

的载体。然后以钛酸四丁酯(TBOT)为原料, 无水乙醇为溶剂, 在室温条件下, 利用溶胶-凝胶法, 通过 TBOT 的水解反应在提纯硅藻土上固载纳米 TiO<sub>2</sub>。在反应体系中以盐酸控制 pH, 冰醋酸作为抑制剂来延缓 TBOT 的强烈水解。首先将 1.0 g 提纯硅藻土溶入 14.0 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 30 min 得到硅藻土/无水乙醇矿浆, 然后在强力搅拌条件下, 将 1.5 mL TBOT 逐滴加入到上述矿浆中。另取 6.0 mL 无水乙醇和 6.0 mL 去离子水搅拌一段时间, 加浓盐酸调节 pH=2。再用移液管将此酸性溶液缓慢滴加入上述矿浆中, 在磁力搅拌下溶胶反应 24 h。最后在 105℃ 下干燥 12 h 得到负载样品(TiO<sub>2</sub>/Diatomite105), 分别在 450、550、650、750、850、950℃ 下焙烧 2 h, 升温速率为 150℃/h, 制成焙烧样品(TiO<sub>2</sub>/Diatomite450~TiO<sub>2</sub>/Diatomite950)。

### 1.3 吸附及光催化实验

分别将 50 mg 硅藻土原矿、提纯硅藻土及不同煅烧温度的 TiO<sub>2</sub>/硅藻土干燥样品加入到 10.0 mg/L 的 RhB 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。避光吸附及光催化降解实验另以不加样品的 RhB 溶液为空白实验, 以 Degussa P25 (50 mg)为参比物。采用上海元析产 UV-9000S 紫外-可见分光光度计检测 RhB 溶液浓度的变化, 其去除率按式  $D_R = (C_0 - C)/C_0$  计算, 其中  $C_0$  为 RhB 溶液初始浓度;  $C$  为样品反应时间  $t$  时的 RhB 溶液瞬时浓度。

### 1.4 仪器与测试表征

扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM, EVO 18, Carl Zeiss), 多晶 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance, BRUKER), 傅里叶红外光谱仪(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet iS10, Thermo Scientific), 紫外可见分光光度计(UV-Vis spectrophotometer, UV-9000S, 上海元析仪器有限公司), 光化学反应仪(BL-GHX-V, 上海比朗仪器有限公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为硅藻原矿与提纯硅藻土的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 硅藻土原矿中含有石英、云母等一些杂质矿物。原矿经过选矿提纯后, 一些杂质峰明显减少。这些杂质矿物的减少使得硅藻土表面更加平整、孔道得到疏通, 从而更有利于纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒在表面的负载。

图 2 为负载样品经不同煅烧温度热处理后的

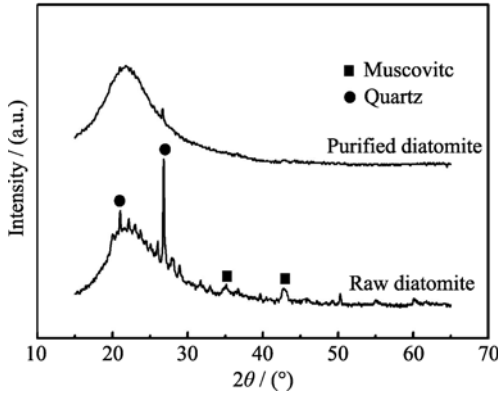


图 1 硅藻原矿与提纯硅藻土的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of raw diatomite and purified diatomite

XRD 图谱。从图中可以看出,从 450℃开始,随着温度的升高, TiO<sub>2</sub> 逐渐由无定型转变为锐钛矿型。由图 2(c)可以看出,在 2θ= 25.406° (101)、37.781° (004)和 48.163°(200)等处明显地出现了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (PDF 21-1272)的特征衍射峰,并且直到升温至 750℃时,锐钛矿衍射峰都越来越尖锐,说明其结晶逐渐趋于完善,晶粒尺寸逐渐增大。从 750℃开始,锐钛矿相衍射峰逐渐减弱、强度降低,图 2(e)中在 2θ=27.499° (110)、36.132° (101)和 54.346° (211)等处明显出现了金红石型 TiO<sub>2</sub> (PDF 21-1276)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,锐钛矿相衍射峰减弱。

一般认为,单一锐钛矿相的光催化效果要比单一金红石相的好很多。同时,部分学者认为如果 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有锐钛矿相和金红石相混合结构,其催化效果将优于任何一种单一晶型的催化效果<sup>[10-11]</sup>。根据图 2(c~f)的 XRD 图谱数据,采用谢乐公式:  $D=k\lambda/\beta\cos\theta$  (式中  $D$  为晶粒尺寸,  $k=0.89$ , 对于 CuKα 靶, 波长  $\lambda=0.154056$  nm,  $\beta$  为半峰宽,  $\theta$  为衍射角) 计算不同煅烧温度得到的样品中锐钛矿相  $D_{(101)}$  和金红石相  $D_{(110)}$ ; 采用两相相对含量计算公式:  $X_A=I_A/(I_A+1.265I_R)\times100\%$  计算样品中锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的质量百分比, 式中  $I_A$ 、 $I_R$  分别为锐钛矿相 (101) 和金红石相 (110) 特征衍射峰的强度, 结果

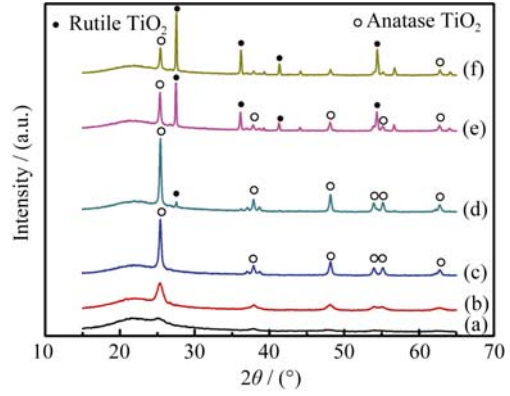


图 2 负载样品经不同煅烧温度热处理 2 h 后的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of samples calcined at 450℃(a), 550℃(b), 650℃(c), 750℃(d), 850℃(e) and 950℃(f)

列于表 1。结果表明,煅烧温度从 550℃升高到 750℃的过程中,样品中锐钛矿相的结晶程度逐渐完善,晶粒尺寸逐渐增大,直到 750℃的样品中出现部分锐钛矿相向金红石相转变的现象,此时锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 与金红石型 TiO<sub>2</sub> 质量之比约为 9:1。

2.2 红外光谱分析

硅藻土原矿、TiO<sub>2</sub>/硅藻土未煅烧、TiO<sub>2</sub>/硅藻土煅烧样品的红外透射光谱如图 3 所示。从图中 3 条红外光谱曲线均可看到载体硅藻土中非晶 SiO<sub>2</sub> 的基本振动特征<sup>[12]</sup>: 1000~1250 cm<sup>-1</sup> 范围内存在的不对称肩状强吸收宽峰和 802 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别归属于 Si-O-Si 反对称伸缩振动和对称伸缩振动。3420 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰对应硅藻土表面羟基和表面结合水的羟基(O-H)的伸缩振动峰<sup>[13]</sup>, 经煅烧后虽然明显减弱但仍然存在, 是因为硅藻土经不同温度热处理后, 仍存在不同氢键结合强度的“-OH”(包括结构“-OH”和自由水“-OH”), 硅藻土的这一现象也出现在袁鹏等<sup>[14]</sup>的报告中。硅藻土是一种吸附性较强的物质, 容易在表面吸收空气中的水分, 图 3(a)曲线在 1630 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰应该是表面吸附水“-OH”所造成<sup>[13]</sup>, 而且在煅烧后的曲线中仍然微弱地存在。图 3(a)和(b)中 1400~1700 cm<sup>-1</sup> 范围内以及 2929 cm<sup>-1</sup> 处还存在一些有机物质的弱峰 (C-H<sub>3</sub>、C-H<sub>2</sub>、C-H 等), 经

表 1 不同煅烧温度样品中锐钛矿相和金红石相的晶粒尺寸以及锐钛矿相比例  
Table1 Crystallite size as  $D_{(101)}$  and  $D_{(110)}$  and anatase ratios of samples calcined at 650~950℃

Sample	Size of anatase crystalline phase as $(D_{101})/\text{nm}$	Size of rutile crystalline phase as $(D_{110})/\text{nm}$	Anatase ratio $(X_A)/\%$
TiO <sub>2</sub> /Diatomite650	17.668	—	100
TiO <sub>2</sub> /Diatomite750	29.406	39.284	90.60
TiO <sub>2</sub> /Diatomite850	29.402	45.974	36.62
TiO <sub>2</sub> /Diatomite950	30.752	49.344	22.49

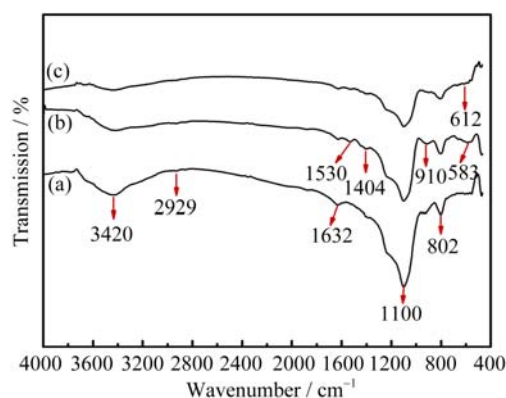


图3 硅藻土原矿(a)、负载样品(b)和750℃(c)煅烧2 h样品的红外光谱图

Fig. 3 Infrared emission spectra of raw diatomite (a),  $\text{TiO}_2$ /Diatomite105 (b) and  $\text{TiO}_2$ /Diatomite750 (c)

煅烧处理后在图3(c)中消失, 分析可能是由于硅藻土中所含粘土中的有机成分受热分解导致<sup>[15]</sup>。在 $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合样品红外图谱(图3(b~c))中, 硅藻土的特征峰逐渐弱化, 而500~700  $\text{cm}^{-1}$ 处有一个平而宽的吸收带, 是由于负载纳米 $\text{TiO}_2$ 的Ti-O键<sup>[13, 16-17]</sup>引起的, 且随着煅烧温度升高而向高波数移动<sup>[17]</sup>。910  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰可能是由于表面负载的 $\text{TiO}_2$ 与载体之间产生Ti-O-Si键所造成的<sup>[13, 18-19]</sup>。

### 2.3 SEM分析

硅藻土原矿、提纯硅藻土以及750℃煅烧2 h得到的 $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合光催化剂的微观形貌见图4。从图中可以看出硅藻土主要由硅藻壳组成, 硅藻壳上的孔洞分布规则, 颗粒基本为圆筛藻, 直径30~40  $\mu\text{m}$ 。从图4(a)中可以看出, 硅藻土原矿的表面上覆盖着一些粘土、细砂粒及碎硅藻壳体等。经过提纯处理后, 硅藻土表面更平整, 孔洞更清晰, 这是由于提纯过程中去除了硅藻土表面和孔洞中的杂质, 同时提纯后的硅藻土仍然保持硅藻壳的完整性(见图4(b~c))。负载 $\text{TiO}_2$ /硅藻土形貌见图4(d~e), 扫描电镜观察表明, 硅藻土颗粒表面、微孔周围及内部均负载了 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 呈薄膜状、部分团聚成颗粒状。负载后硅藻土的微孔仍然存在, 但孔径减小。根据能谱面分布扫描(图4(f)), 负载的 $\text{TiO}_2$ 较均匀地分布在硅藻壳上。

### 2.4 $\text{TiO}_2$ /硅藻土降解罗丹明B的研究

提纯硅藻土和 $\text{TiO}_2$ /Diatomite750样品对罗丹明B的去除率见图5。从图中可以看出负载样品光照120 min时对RhB的去除率达到近100%, 在相同的实验条件下, 与Degussa P25对RhB的去除效果相当。此时未负载纳米 $\text{TiO}_2$ 的提纯硅藻土对RhB的去除率仅为19.49%, 而未加任何样品的RhB空白

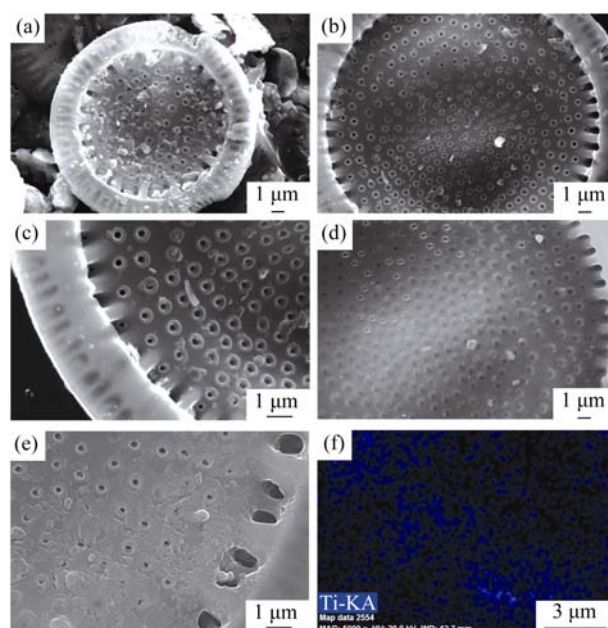


图4 硅藻土原矿(a)、提纯硅藻土(b~c)和 $\text{TiO}_2$ /硅藻土(d~e)750℃煅烧的SEM照片及(f)面分布扫描

Fig. 4 SEM images of raw diatomite (a), purified diatomite (b~c) and  $\text{TiO}_2$ /Diatomite750 (d~e), and surface distribution scanning (f)

组为7.15%。而且在本实验条件下(污染物初始浓度10.0 mg/L), 避光搅拌60 min后, P25对RhB的吸附去除率为0.15%,  $\text{TiO}_2$ /Diatomite750样品对RhB的吸附去除率为2.53%, 说明载体硅藻土对RhB具有一定的吸附作用。图6为 $\text{TiO}_2$ /硅藻土不同煅烧温度样品在光照30 min后对RhB的去除率曲线。从图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 所得负载样品的光催化性能逐渐增强; 750℃煅烧得到的样品, 其光催化性能较好; 继续提高煅烧温度, 所得样品对RhB的去除率逐渐降低, 光催化活性减弱。结合XRD数据分析: 可以看出当发生 $\text{TiO}_2$ 的相转变之前, 锐钛矿相的结晶越好, 样品的光催化活性越高, 这是因为锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 具有优良的光催化性能。在煅烧750℃时, 样品中以锐钛矿相为主, 同时存在部分金红石相, 其对RhB的去除率明显高于由单一锐钛矿相组成的样品。这可能是由于两相的价带位置非常相近, 两相接触后使空穴由锐钛矿相向金红石相转移<sup>[20]</sup>, 起到抑制光生电子-空穴复合的作用, 进而使光催化性能得以提高。而继续升高煅烧温度至950℃, 金红石型 $\text{TiO}_2$ 的比例继续增加, 晶粒尺寸继续长大, 电子来不及转移就发生复合, 因此当金红石相所占比例过多时, 导致光催化性能降低。从图6中可以看出, 煅烧950℃时, 样品对RhB的去除率仅为26.29%, 远低于煅烧750℃时的71.90% (光照时间均为30 min)。

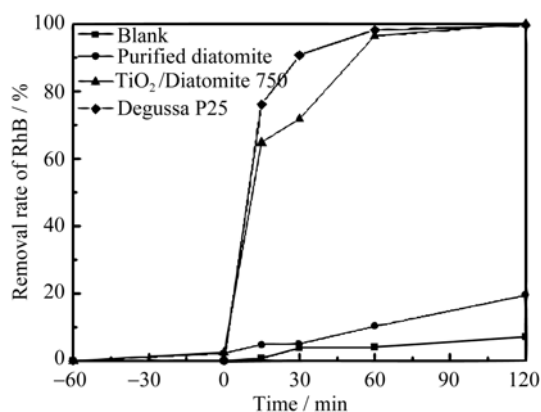


图 5 提纯硅藻土、TiO<sub>2</sub>/硅藻土 750℃煅烧和 Degussa P25 对罗丹明 B 的吸附-光催化曲线

Fig. 5 Adsorption-photodegradation plots of RhB of purified diatomite, TiO<sub>2</sub>/Diatomite 750 and Degussa P25

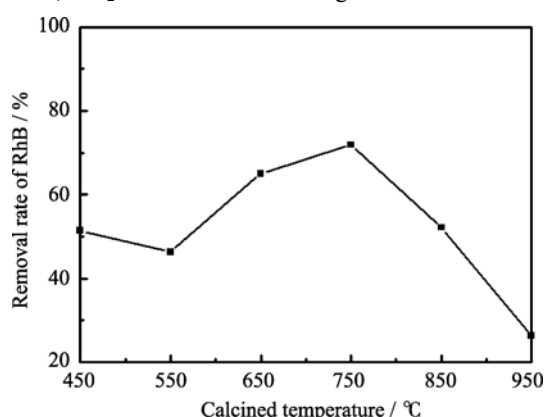


图 6 不同煅烧温度 TiO<sub>2</sub>/硅藻土光照 30 min 后对罗丹明 B 的去除率

Fig. 6 Removal rate of RhB of TiO<sub>2</sub>/Diatomite calcined at different temperatures after irradiation for 30 min

### 3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法, 以提纯硅藻土为载体制备的 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化剂中纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒较均匀地负载在硅藻土表面及孔洞内部, TiO<sub>2</sub> 与硅藻土载体以 Ti-O-Si 结合; 随着煅烧温度的升高, 负载于载体表面的 TiO<sub>2</sub> 逐渐由无定型转变为锐钛矿型, 同时晶粒尺寸增大, 750℃煅烧的样品中部分锐钛矿相转变为金红石相, 锐钛矿相与金红石相的质量比为 9:1。

2) 750℃煅烧 2 h 的 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合材料样品的催化活性较高, 250 W 汞灯光照 120 min 对染料罗丹明 B 的去除率接近 100%。

### 参考文献:

[1] FUJISHIMA AKIRA, RAO TATA N, TRYK DONALD A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**(1): 1-21.  
[2] CHEN XIAO-BO, MAO SAMUEL S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications.

*Chemical Reviews*, 2007, **107**(7): 2891-2959.

[3] YANG XIANG-XIN, CAO CHUN-DI, ERICKSON LARRY, *et al.* Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91**(3/4): 657-662.  
[4] HE FEI, TANG HUAI-JUN, ZHAO WEN-KUAN, *et al.* Study on immobilization technology of nanosized titanium dioxide photocatalyst. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2001, **2**(2): 47-58.  
[5] WANG LI-JIAN, ZHENG SHUI-LIN, SHU FENG. Preparation and photocatalytic activity of titania/diatomite composite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(7): 823-826.  
[6] BAI CHUN-HUA, LEI SHAO-MIN, ZHENG SHUI-LIN, *et al.* Research in surface characteristics of Zn<sup>2+</sup> doping nano-TiO<sub>2</sub>/kolinite photocatalytic composite. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40**(6): 1483-1488.  
[7] SUN ZHI-MING, BAI CHUN-HUA, ZHENG SHUI-LIN, *et al.* A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **458**: 103-110.  
[8] ŞAN OSMAN, GÖREN REMZI, ÖZGÜR CEM. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, **93**(1): 6-10.  
[9] CHUAN Xiu-Yun, LU Xian-Chun, LU Xian-Chu. Photodecomposition of Methylene blue by TiO<sub>2</sub>-mounted diatomite. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(4): 657-661.  
[10] GAO WEI, WU FENG-QING, LUO ZHEN, *et al.* Study on the relationship between the crystal form of TiO<sub>2</sub> and its photocatalyzing degradation efficiency. *Chemical Journal of Chinese University*, 2001, **22**(4): 660-662.  
[11] ARBUJ SUDHIR S, HAWALDAR RANJIT R, MULIK UTTAM-RAO P, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, **168**(1/2/3): 90-94.  
[12] XIAO WAN-SHENG, PENG WEN-SHI, WANG GUAN-XIN, *et al.* Infrared spectroscopic study of Changbaishan diatomite. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(6): 690-693.  
[13] CHEN QI-FENG, JIANG DONG, SHI WEI-MEI, *et al.* Visible-light-activated Ce-Si co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(18): 7918-7924.  
[14] YUAN PENG, WU DA-QING, LIN ZHONG-YU, *et al.* Study on the surface hydroxyl species of diatomite using DRIFT spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(6): 783-786.  
[15] SUN CHONG, LIN JUN-XIONG, WANG LAN. Preparation of TiO<sub>2</sub>/Diatomite composite and study on dye adsorption & degradation. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2010, **27**(1): 36-40.  
[16] XU ZHI-BING, KONG XUE-JUN, YU JING-LONG, *et al.* Study on TiO<sub>2</sub>/Diatomite composite photocatalyst. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, **31**(1): 92-96.  
[17] YIN LI-SONG, SHEN HUI, ZHANG JIN-XIU. Preparation and optics characteristics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders. *Acta Electronica Sinica*, 2002, **30**(6): 808-810.  
[18] JIANG DONG, XU YAO, HOU BO, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(5): 1080-1084.  
[19] HE JING, JIANG WEI-HUI, YU YUN, *et al.* Structure and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(3): 713-719.  
[20] 丛彬. 二氧化钛光催化机理: 表面修饰和混晶效应. 杭州: 浙江大学博士论文, 2011.