

煅烧对纳米 TiO_2 /蛋白土复合材料光催化性能的影响及机理

汪 滨, 郑水林, 文 明, 张广心

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 纳米 TiO_2 /蛋白土复合材料是一种采用钛盐水解沉淀法在蛋白土表面负载纳米 TiO_2 的新型光催化剂。本文结合晶型与晶粒度、比表面积和孔结构等性质, 讨论了煅烧工艺对其光催化性能的影响机理。结果表明, 复合材料升温到 800°C 时仍无金红石相出现, 说明载体蛋白土对 TiO_2 的晶型转变起到抑制作用。以染料罗丹明 B 溶液为目标降解物, 250 W 汞灯为光源, 评价纳米 TiO_2 /蛋白土复合材料的光催化性能, 其中 600°C 煅烧 2 h 得到的样品具有较优的光催化性能, 照射 4 h 后, 对罗丹明 B 的去除率达到 97.24%。

关 键 词: 二氧化钛; 蛋白土; 煅烧; 光催化

中图分类号: TD98 文献标识码: A

Effects of Calcination Condition on Photocatalytic Properties of Nano- TiO_2 /Opal Composite and Its Mechanism

WANG Bin, ZHENG Shui-Lin, WEN Ming, ZHANG Guang-Xin

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

Abstract: Nanocrystalline TiO_2 particles immobilized on opal by a hydrolysis precipitation method are used as a novel catalyst in photocatalysis. Effects of crystalline and size, BET specific surface area and porous properties on the photoactivity were investigated by characterizing samples obtained under various calcination temperatures and periods. Results reveal that there is still no evidence of rutile phase in XRD patterns when the calcination temperature increases to 800°C . This indicates that the opal support impedes the phase transformation. The photocatalytic reactivity of this nano- TiO_2 /opal composite catalyst was evaluated by degrading Rhodamine B (RhB) under ultraviolet light. The sample calcined at 600°C for 2 h exhibits the smaller crystalline size and larger specific surface area with a concomitant higher activity of 97.24% for RhB degradation by 4 h irradiation under 250 W Hg lamp.

Key words: opal; TiO_2 ; calcination; photocatalysis

Fujishima 等^[1]发现 TiO_2 单晶电极光分解水以来, TiO_2 光催化反应逐渐成为各国学者竞相研究的对象。目前, TiO_2 光催化氧化法已广泛用于染料废水、农药废水和挥发性有机化合物的处理等环保领域。由于其光催化活性好、稳定性强、对人体安全

无毒等优点, 纳米 TiO_2 光催化剂成为最受重视和最具应用潜力的光催化剂^[2]。然而在实际应用中, 由于纳米 TiO_2 粒径小, 所以难以分离回收、且易于流失产生二次污染及造成处理成本升高。而且有机污染物及其降解过程中产生的某些有毒有害中

收稿日期: 2013-11-05; 收到修改稿日期: 2013-12-29

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划重点项目(2011BAB03B07); 国家留学基金委公派联合培养项目
National Technology R&D Program in the 12th Five Years Plan of China (2011BAB03B07); China Scholarship Council (CSC) for Financial Support

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

间产物的浓度均较低,不利于与反应体系中悬浮的纳米 TiO_2 颗粒接触吸附,导致有机污染物矿化速率低,降低了处理速度^[3]。因此为了使 TiO_2 光催化剂的性能得到充分发挥,必须寻找适当的载体。天然非金属矿物材料,具有丰富的孔道结构和大比表面积,吸附性强,化学性质稳定,储量丰富等优点,适宜作为光催化剂载体。一方面可以实现纳米 TiO_2 的固载,使其易于分离回收再利用;另一方面可以利用矿物载体的吸附性能将低浓度有机物吸附至 TiO_2 晶粒表面,加快光催化降解速率。

目前,国内外学者对纳米 TiO_2 /天然多孔矿物复合材料的制备工艺和光催化性能进行了广泛研究,使用的载体主要有硅藻土^[4-7]、海泡石^[8]、凹凸棒石^[9-10]、沸石^[3,11]、高岭土^[12-13]、蛋白土^[14]等多孔非金属矿物。王利剑等^[4]制备了硅藻土负载纳米 TiO_2 复合材料,发现硅藻土表面负载了直径大约 12 nm 的锐钛矿型 TiO_2 ,复合材料对罗丹明 B 的脱色率明显高于 Degussa 公司 P25 的脱色率。贺洋等^[8]以海泡石为载体,采用低温水解技术制备了海泡石负载纳米 TiO_2 光催化剂,其在紫外光照射 20 min 时对 RhB 的脱色率达到 98.8%。彭书传等^[9]对其制备的 TiO_2 /凹凸棒石材料进行了吸附与光催化降解对比实验,发现复合材料因具有较高的吸附性能,在无光照情况下,对染料酸性品红具有一定的脱色效果;紫外光照射 60 min 后,染料的去除率比无光照时明显提高,说明复合材料在保有良好吸附性能的同时还存在很好的光催化活性,而且复合材料对染料的去除效果比纯锐钛矿光催化剂更好。这些研究结果均发现复合材料的光催化效果明显优于单纯的纳米 TiO_2 光催化剂,而且发现制备过程中的煅烧工艺能够直接影响复合材料的晶型、表面性质及形貌,进而影响光催化效果。但是到目前为止,尚没有系统研究煅烧工艺对复合粉体光催化性能影响作用机理的报道。因此本研究以纳米 TiO_2 /蛋白土复合粉体为研究对象,以染料罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)为目标污染物,通过分析不同煅烧工艺条件下复合粉体晶型结构、表面性质和形貌的变化,研究紫外光照射下煅烧工艺对复合粉体光催化性能影响的机理。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

实验所用的蛋白土取自锦州沈宏公司,是经过简单酸洗过的原料,其化学成分见表 1;四氯化钛(TiCl_4),北京市昌平京香化工厂;盐酸(HCl , 36.46%)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3),北京北化精细化学品有限责任公司;罗丹明 B ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_2$, RhB),北京益利精细化学品有限公司。

1.2 纳米 TiO_2 /蛋白土复合粉体的合成

首先,在冰水浴中,将 24.0 g 蛋白土与 600 mL 蒸馏水放入三口烧瓶中,搅拌均匀后加入 1.0 mL HCl ,同时缓慢滴加 TiCl_4 溶液;然后按 $n(\text{Ti}^{4+})/n(\text{SO}_4^{2-})=1:2$ 向上述混合溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,混合搅拌 10 min 后升温至 50℃,用稀氨水调节水解反应终点 $\text{pH}=5$,保温搅拌反应 2 h。最后将产物过滤后用无水乙醇洗涤至无氯离子残留后于 105℃烘干、研磨。在不同温度(300~800℃)和不同保温时间(1~4 h)下进行煅烧晶化,得到纳米 TiO_2 /蛋白土复合粉体(TiO_2 /Opal, TO)样品。另外,将不同煅烧工艺得到的样品标记如下:TO-0 (未煅烧),TO-5-2 (500℃, 2 h),TO-6-2 (600℃, 2 h),TO-7-2 (700℃, 2 h),TO-8-2 (800℃, 2 h),TO-6-1 (600℃, 1 h),TO-6-3 (600℃, 3 h)和 TO-6-4 (600℃, 4 h)。

1.3 避光吸附及光催化降解罗丹明 B 实验

实验中选取染料 RhB 作为目标污染物,在光化学反应仪(BL-GHX-V, 上海比朗仪器有限公司)内进行避光吸附及光催化实验。首先,称取 100 mg 样品加入 500 mL、20 mg/L 的 RhB 溶液中,制得悬浮反应液,室温避光搅拌 1 h 直至达到吸附/脱附平衡。然后在 250 W 汞灯下照射 5 h。在相同实验条件下,进行空白实验和对比实验 (Degussa P25 为催化剂)。实验过程中每隔 30 min 取样离心,采用紫外-可见分光光度计(UV-9000S, 上海元析仪器有限公司)测定滤液的吸光度值。去除率按式 $\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}$ 计算,

其中: C_0 为 RhB 溶液初始浓度; C 为降解样品反应时间 t 时的 RhB 溶液瞬时浓度。

表 1 蛋白土的化学成分
Table 1 Chemical compositions of opal

Chemical composition / %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	L.O.I
	91.68	2.43	0.33	0.43	0.18	0.08	5.02

1.4 纳米 TiO₂/蛋白土复合粉体的表征

采用 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD, D8 Advance, 德国 BRUKER 公司)测定样品的物相结构, Cu K α (Ni 滤波片, $\lambda=0.15418$ nm); 采用透射电子显微镜 (Transformation Electron Microscope, TEM, Tecnai G220ST, 美国 FEI 公司)观察催化剂的表面形貌; 样品的 BET 表面积(S_{BET})采用静态氮吸附仪 (Nitrogen Adsorption Apparatus, JW-BK, 北京精微高博科学技术有限公司)测定, S_{BET} 由相对压力(P/P_0)为 0.05~0.30 范围内的吸附数据通过 BET 法算得, 孔径分布由 Barret-Joyner-Halender (BJH)法确定^[15]。所有的样品在进行氮吸附前都在 250℃做了脱气处理。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 TiO₂/蛋白土光催化性能的影响

由图 1 可以看出, 所有样品在 $2\theta=20^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 都有一个较宽的衍射峰, 这是矿物载体中非晶二氧化硅的衍射峰, 样品在 $2\theta=20.580^{\circ}$ 、 26.601° 附近出现了石英相(SiO₂, NO.65-0466)和在 $2\theta=21.600^{\circ}$ 、 35.841° 附近出现了 β -方石英相(SiO₂, NO. 27-0605)的衍射峰。随着煅烧温度的升高, 曲线在 $2\theta=25.319^{\circ}$ 、 37.780° 和 48.041° 处出现了锐钛矿相 TiO₂(TiO₂(A), NO. 21-1272)的特征衍射峰。而且衍射峰的强度逐渐增强, 峰形变尖锐, 表明随着煅烧温度的升高, 样品中的 TiO₂ 晶粒结晶逐渐完善。用谢乐公式 $D=k\lambda/(B\cdot\cos\theta)$ 对 500~800℃煅烧样品中锐钛矿相 TiO₂ 的平均晶粒尺寸($D_{(101)}$)进行计算, 其中: B 是最强衍射峰(101)衍射面的 XRD 谱线半峰宽; $k=0.89$ 为谢乐常数; $\lambda=0.154056$ nm; 数据见表 2。同时直到升温至 800℃, 样品的 XRD 曲线中仍没有出现金红石型 TiO₂ 特征峰, 而通常情况下, 纯 TiO₂ 相在 650~700℃附近就会发生锐钛矿相向金红石相的转变^[8], 说明蛋白土作为纳米 TiO₂ 的载体有效提高了复合样品的热稳定性, 阻碍了 TiO₂ 相转变反应的

发生^[7,16]。此外,本实验采用硫酸铵作为水解沉淀剂, 硫酸根离子能与水解反应生成的 Ti(OH)³⁺形成桥式结构, 限制这些水解产物成核后的取向, 使其更有利于形成锐钛矿相纳米晶^[17-18]。Hirano 等^[19]研究发现, TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变时, 晶粒需要达到一定的临界尺寸, 一般为 10~16 nm, 即小于此粒度范围的晶粒往往以锐钛矿相形式存在。在 TiO₂ 晶粒生长初期, TiO₂ 晶粒的晶格缺陷很大, 晶粒的生长几乎是自发的, 此时载体对晶粒生长的影响不大; 但随着煅烧温度的升高, TiO₂ 晶粒的结晶程度逐渐提高, 晶粒尺寸逐渐变大, 这时晶粒的生长不再有自发性, 载体蛋白土对负载在其表面的 TiO₂ 晶粒的生长就会产生很大的影响。由于蛋白土比表面积较大, 使得其上的 TiO₂ 晶粒高度分散, 增大了 TiO₂ 晶粒间的距离, 有效地抑制了晶粒间团聚和大晶粒吞并小晶粒的行为。

为了进一步了解煅烧温度对复合粉体样品表面性质的影响情况, 采用氮吸附仪测量各不同煅烧温度样品的比表面积 S_{BET} 、孔径 W 及孔体积 V_m , 得到的数据列于表 2。对于多孔材料而言, 其 S_{BET} 与 V_m 有较好的对应关系。从表 2 中可以看出, 与载体蛋白土相比($S_{\text{BET}}=70.4$ m²/g, $V_m=0.136$ cm³/g), 复合粉体

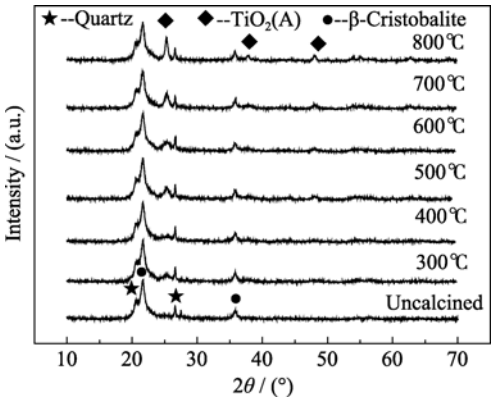


图 1 纳米 TiO₂/蛋白土复合粉体不同煅烧温度的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of nano-TiO₂/opal composites calcined at different temperatures

表 2 不同煅烧温度样品的晶粒尺寸及表面性质
Table 2 Crystalline sizes and surface properties of samples calcined at different temperatures

Sample	Calcination		Crystalline size $D_{(101)}/\text{nm}$	Surface area $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore diameter W/nm	Pore volume $V_m/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
	Temperature/℃	Time/h				
TO-0	—	—	—	106.4	5.3	0.191
TO-5-2	500	2	12.412	73.8	6.6	0.166
TO-6-2	600	2	9.902	89.7	6.2	0.165
TO-7-2	700	2	13.316	73.8	6.5	0.146
TO-8-2	800	2	19.271	67.1	6.7	0.147

的 V_m 和 S_{BET} 增大, 这与纳米 TiO_2 粒子负载在表面有直接关系, 因为 TiO_2 颗粒间会形成新的孔隙。而随着煅烧温度的升高, 样品的 S_{BET} 和 V_m 会随之减小, 这主要是由于较高的煅烧温度引起纳米 TiO_2 晶粒长大和团聚, 导致 TiO_2 晶粒对样品的 V_m 和 S_{BET} 的贡献减小。

图 2 是对不同样品进行避光吸附和光催化降解实验的结果。避光吸附实验发现, 负载后样品对染料的吸附效果有所提高, 而随着煅烧温度的升高, 吸附效果进一步提升, 这与 S_{BET} 的变化趋势恰好相反。推测原因可能是由于在升温过程中, 载体蛋白土的表面性质及孔道结构发生了变化。不过该结果有待进一步分析。避光吸附 1 h 后, 开启 250 W 汞灯, RhB 被进一步光催化降解。单一载体蛋白土的降解曲线只表现出略微下降, 这应该是由 RhB 在紫外光下的自降解引起的, 这一现象在空白实验中得到证明。而 4 个不同煅烧温度下的样品中, 降解效果最好的是 TO-6-2 样品, 光照 4 h 后, 降解率达到 97.24%。而吸附效果最好的 TO-8-2 样品, 其降解效果最差。因为 RhB 的光催化降解是表面反应, 所以 RhB 分子在复合粉体表面的吸附富集是有利于反应进行的。但是 RhB 分子和水分子在催化剂表面的吸附是竞争关系, 过多地吸附 RhB 分子于复合粉体表面会减少水分子的吸附, 使得光生空穴(h^+)不能及时地与 H_2O 发生反应(生成 $\cdot OH$), 导致了光生电子-空穴对的复合, 这是不利于氧化反应发生的。也就是说, 过多地吸附染料分子于催化剂表面会导致整体的反应活性下降, 在光催化反应过程中, 高活性的 $\cdot OH$ 的生成起更重要的作用。

TO-6-2 样品的光催化效果最佳, 主要有两方面原因: 一是样品的 S_{BET} 和 V_m 大于其它煅烧温度所得的样品, 这有利于前期的 RhB 分子吸附以及 TiO_2 纳米颗粒的分散; 二是样品中 TiO_2 晶粒尺寸较小, 导致其带隙能更大, 反应活性更大^[20]。而且当 TiO_2 粒径在 10 nm 左右时会表现出量子尺寸效应, 使其导带和价带能级变成分立的能级, 能隙变宽, 从而使纳米半导体粒子具有更强的还原和氧化能力^[21]。Hwang 等^[22]的文章中也提到相似的结论, 他们发现与样品的 BET 表面积和平衡吸附量相比, TiO_2 的晶粒尺寸和晶型组成是更重要的影响因素。

2.2 煅烧时间对 TiO_2 /蛋白土光催化性能的影响

图 3 是 600℃ 煅烧不同时间得到的纳米 TiO_2 /蛋白土复合粉体的 XRD 图谱。由图可见, 随着煅烧时间的延长, 没有发现生成金红石型 TiO_2 。由表 3 中的数据可以发现, 延长煅烧时间, 各样品中 TiO_2 的晶粒尺寸变化微弱。这从另一个角度说明载体蛋白

土的存在对 TiO_2 晶粒具有稳定作用, 对抑制 TiO_2 晶粒的团聚长大起到至关重要的作用。另一方面, 各样品的 S_{BET} 和 V_m 变化并不明显, 说明煅烧时间对复合样品孔结构和表面性质的影响不大。而且这些样品对 RhB 的降解率基本相同(如图 4 所示), 说明本

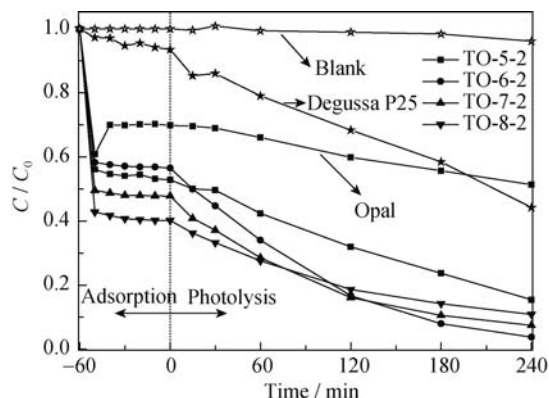


图 2 煅烧温度对纳米 TiO_2 /蛋白土光催化活性的影响

Fig. 2 Influence of calcination temperature on the photocatalytic activity of nano- TiO_2 /opal

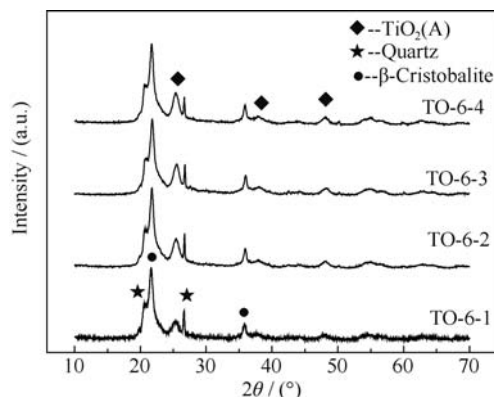


图 3 纳米 TiO_2 /蛋白土复合粉体煅烧不同时间的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of nano- TiO_2 /opal composites calcined at 600℃ for different time

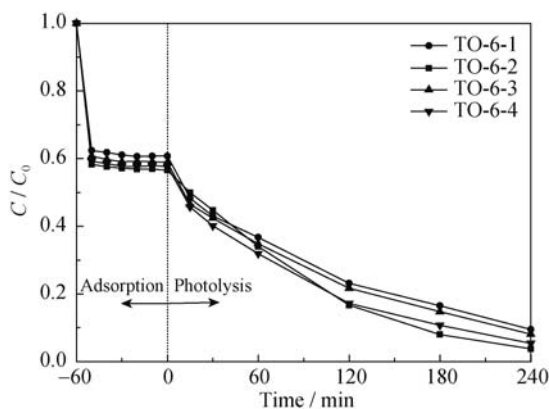


图 4 煅烧时间对纳米 TiO_2 /蛋白土光催化活性的影响

Fig. 4 Influence of calcination time on the photocatalytic activity of nano- TiO_2 /opal

表 3 600℃煅烧不同时间样品的晶粒尺寸及表面性质
Table 3 Crystalline sizes and surface properties of samples calcined at 600℃ for different time

Sample	Calcination		Crystalline size $D_{(101)}/\text{nm}$	Surface area $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore diameter W/nm	Pore volume $V_{\text{m}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
	Temperature/℃	Time/h				
TO-6-1	600	1	9.581	85.2	7.3	0.204
TO-6-2	600	2	9.902	89.7	6.2	0.165
TO-6-3	600	3	10.890	84.8	6.9	0.188
TO-6-4	600	4	9.872	86.5	7.4	0.211

实验中煅烧时间对样品光催化活性的影响较小。

2.3 TEM 剖面分析

为了更立体地考察负载在蛋白土上的 TiO₂ 的包覆状态, 对原矿和纳米 TiO₂/蛋白土复合粉体进行了 TEM 剖面分析, 见图 5。从图 5(a)中可以看出载体蛋白土颗粒呈球状结构, 大小不一, 表面带有毛刺, 形似蒲公英; 从图 5(b)可以看出蛋白土具有较发达的孔结构, 但孔分布没有规则, 且体积不一。图 5(c-d)是包覆纳米 TiO₂ 后的蛋白土剖面透射电镜照片(TO-6-2 样品), 通过 TEM 照片可以清晰地看出蛋白土表面已被 TiO₂ 所包覆, 包覆层厚度在 200 nm 左右, 包覆上去的 TiO₂ 粒径在 5~20 nm 之间, 且从外向里粒度逐渐减小。

3 结论

1) 采用低温水解技术, 在不同煅烧温度和煅

烧时间条件下制备了一系列纳米 TiO₂/蛋白土光催化剂, 通过以罗丹明 B 为目标污染物的光催化降解实验, 发现在 600℃煅烧 2 h 得到的复合粉体具有较好的光催化活性, 250 W 汞灯照射 4 h 后对罗丹明 B 的去除率达到 97.24%。

2) 在载体蛋白土的作用下, 复合粉体中 TiO₂ 的晶型转变反应被延迟; 同时在 600℃煅烧时, TiO₂ 的晶粒尺寸维持在 10 nm 左右, 其对罗丹明 B 的降解效果最优。另外在吸附/光催化实验中, 发现污染物分子在催化剂表面的富集不能过多, 即吸附效果最好的样品其光催化反应活性并非最佳, 因为污染物分子在催化剂表面的吸附与光生空穴-水分子生成活性·OH 的反应存在竞争关系。从本实验发现 TiO₂ 晶粒的粒径是影响纳米 TiO₂/蛋白土复合光催化剂活性最重要的影响因素。

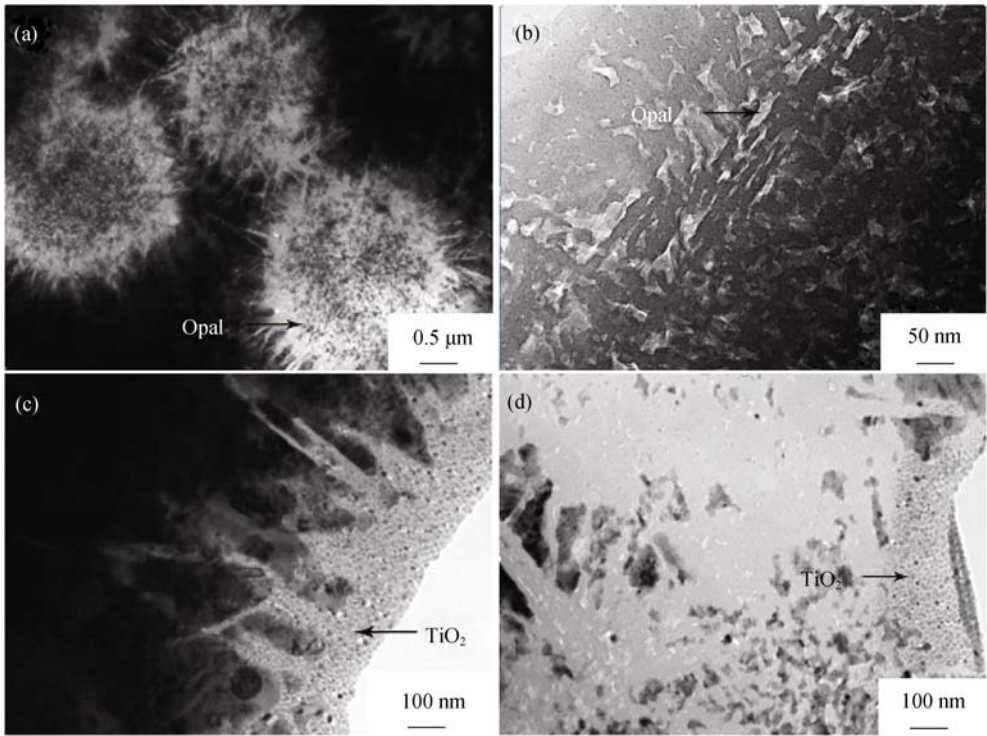


图 5 蛋白土原矿(a, b)及纳米 TiO₂/蛋白土复合粉体(c, d)的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of raw opal (a,b) and nano-TiO₂/opal composites (c,d)

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5338): 37–38.
- [2] WILCOXON J P. Catalytic photooxidation of pentachlorophenol using semiconductor nanoclusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(31): 7334–7343.
- [3] DURGAKUMARI V, SUBRAHMANYAM M, SUBBA Rao KV, *et al.* An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂+HZSM-5 zeolite combine in the photo degradation of aqueous phenol and p-chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **234**(1/2): 155–165.
- [4] 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.
- [5] ZHENG SHUI-LIN, CAO RU-QIN, WANG JIAN-DONG, *et al.* Preparation of TiO₂/diatomite-based porous ceramics composites and performances of degradation formaldehyde. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(11): 1633–1637.
- [6] YU CHENG-LIN, QUAN HONG-EN, KANG YONG. Experimental study on the formaldehyde degradation by nano-TiO₂ immobilized in diatomite. *Acta Science Circumstantiae*, 2012, **32**(1): 116–122.
- [7] WANG LI-JIAN, ZHENG SHUI-LIN, TIAN WEN-JIE. Effects of carrier on phase transformation and crystallite growth of titania in TiO₂/diatomite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(11): 1644–1648.
- [8] HE YANG, ZHENG SHUI-LIN, SHEN HONG-LING. Study in photocatalytic activity of nano-meter TiO₂-sepiolite for Rhodamine B. *China Powder Science and Technology*, 2010, **16**(5): 59–61.
- [9] PENG SHU-CHUAN, XIE JING-JING, QING CHENG-SONG, *et al.* Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(10): 1208–1212.
- [10] CHEN TIAN-HU, WANG JIAN, QING CHENG-SONG, *et al.* Effect of heat treatment on structure, morphology and surface properties of palygorskite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(11): 1406–1410.
- [11] MA ZHENG-XIAN, ZHANG NING, LIU JIANG. Preparation and characterization of Fe³⁺ and La³⁺ co-doped TiO₂/natural zeolite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(10): 40–45.
- [12] BAI CHUN-HUA, ZHENG SHUI-LIN, LEI SHAO-MIN. Study on TiO₂/kaolinite photocatalyst degraded azo-dye wastewater. *Non-Metallic Mines*, 2011, **34**(6): 69–71, 74.
- [13] BAI CHUN-HUA, LEI SHAO-MIN, ZHENG SHUI-LIN. Research on surface characteristics of Zn²⁺ doping nano-TiO₂/kaolinite photocatalytic composite. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40**(6): 1483–1487.
- [14] LIU CHAO, ZHENG SHUI-LIN, SONG BEI, *et al.* Preparation and characterization of nano-TiO₂/opal composite materials. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, **42**(2): 695–700.
- [15] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [16] YANG SHAO-FENG, ZHAO JING-ZHE, GUO YU-PENG, *et al.* The preparation of nano-titania/wollastonite composite. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, **21**(5): 667–670.
- [17] ZHANG QING-HONG, GAO LIAN, GUO JING-KUN. Effects of sulfate ions and hydrolytic temperature on the properties of TiCl₄-derived nanostructured TiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(6): 992–998.
- [18] LI GUO-HUA, WANG DA-WEI, XU ZHU-DE. Experimental study on the control of TiO₂ nano-powder crystal phase prepared by the hydrolysis-sediment approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **15**(3): 422–428.
- [19] HIRANO M., NAKAHARA C., OTA K., *et al.* Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **170**(1): 39–47.
- [20] ZHANG ZHI-BO, WANG CHEN-CHI, ZAKARIA RAMA, *et al.* Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(52): 10871–10878.
- [21] MARTIN SCOT T., HERRMANN HARTMUT, CHOI WONYONG, *et al.* Time-resolved microwave conductivity Part 1.-TiO₂, photoreactivity and size quantization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, **90**(21): 3315–3322.
- [22] HWANG KYUNG-JUN, LEE JAE-WOOK, SHIM WANG-GEUN, *et al.* Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation. *Advanced Powder Technology*, 2012, **23**(3): 414–418.