

# Er<sup>3+</sup> 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备与光催化降解性能研究

陈和祥<sup>1</sup>, 赵春宝<sup>1\*</sup>, 张君<sup>1</sup>, 朱宪忠<sup>1</sup>, 罗志明<sup>2</sup>

(1. 南京信息职业技术学院, 江苏南京 210023; 2. 成都理工大学, 四川成都 610059)

**摘要:**利用溶胶-凝胶法合成不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料, 考察了 Er<sup>3+</sup> 掺杂量 (0%~1%)、焙烧温度 (400~700℃) 和焙烧时间 (1~4 h) 对 TiO<sub>2</sub> 光催化材料对亚甲基蓝溶液的降解率、物相组成和光催化性能的影响。研究表明, Er<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的最优制备工艺为: Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5%、焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 2 h。随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的增加, 光催化材料的晶粒尺寸不断减小; Er<sup>3+</sup> 掺杂的光催化材料的平均晶粒尺寸会随着焙烧温度的升高而逐渐减小; 在焙烧温度为 500℃ 时, 焙烧时间的延长不会造成光催化材料中 TiO<sub>2</sub> 相的晶型转变, 但 TiO<sub>2</sub> 晶体的晶粒尺寸会不断长大。Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0%、0.5% 和 1% 的光催化材料的禁带宽度分别为 2.76、2.0 eV 和 2.47 eV, Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5% 时光催化材料的禁带宽度最小, 具有最高的光吸收范围。

**关键词:** Er<sup>3+</sup> 掺杂; 焙烧温度; 焙烧时间; 物相; 光催化性能

**中图分类号:** TM914.42; TB383.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)09-0106-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.023

## Reparation of Er<sup>3+</sup> doped nano-titanium dioxide and study on its photocatalytic degradation performance

CHEN He-xiang<sup>1</sup>, ZHAO Chun-bao<sup>1\*</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, ZHU Xian-zhong<sup>1</sup>, LUO Zhi-ming<sup>2</sup>

(1. Nanjing Vocational College of Information Technology, Nanjing 210023, China;

2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials with different Er<sup>3+</sup> doping content are synthesized by sol-gel method. The effects of Er<sup>3+</sup> doping (0%–1%), calcination temperature (400–700℃) and calcination time (1 h–4 h) on phase composition and photocatalytic activity of Er<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst as well as its degradation rate against methylene blue solution are studied. The results show that the optimum preparation conditions of Er<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst are as follows: Er<sup>3+</sup> doping amount is 0.5%, calcination temperature and time are 500℃ and 2 h, respectively. The grain size of photocatalytic materials decreases with the increase of Er<sup>3+</sup> doping content or calcination temperature. When calcination temperature maintains at 500℃, the prolongation of calcination time will not cause the crystalline transformation of titanium dioxide phase in photocatalytic materials, but the crystalline size of titanium dioxide crystal will continue to grow. The band gap of photocatalytic materials with 0%, 0.5% and 1% of Er<sup>3+</sup> is 2.76, 2.0 and 2.47 eV, respectively. The photocatalytic materials containing 0.5% of Er<sup>3+</sup> has the smallest band gap and exhibits the highest optical absorption range.

**Key words:** Er<sup>3+</sup> doping; calcination temperature; calcination time; phase; photocatalytic performance

纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化材料是一种兼具纳米 TiO<sub>2</sub> 和硅藻土特性的环境友好且光催化活性高等优点的功能材料, 具有高效、无毒和化学稳定性好等优点, 已成为人们治理和减轻环境污染的重要功能性材料, 在持续降解室内甲醛、甲苯等污染物以及净化污水等方面都有着良好的效果<sup>[1]</sup>。目前在金属离子 (Yb、Ag、Ce 和 Cr 等) 和非金属离子 (N 和 F 等) 掺杂改性纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化材料方

面的研究报道较多<sup>[2-3]</sup>, 且已经取得了不错的效果, 但同时存在生产成本较高、制备工艺不容易控制以及存在环境污染等问题<sup>[4]</sup>, 而具有无毒、价格低廉的 Er<sup>3+</sup> 有望成为纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化材料有效的掺杂改性离子<sup>[5]</sup>, 但是目前 Er<sup>3+</sup> 掺杂和硅藻土作为载体对复合材料光催化性能等的影响规律及其作用机理尚不清楚。在此基础上, 笔者利用溶胶-凝胶法制备了不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材

收稿日期: 2019-05-18; 修回日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21576241); 江苏省高校自然科学研究面上项目 (16KJB430034); 江苏省“333 工程”科研资助计划 (BRA2017344); 南京信息职业技术学院自然科学基金项目 (YK20170301)

作者简介: 陈和祥 (1981-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为环境功能材料, chenhx@njcit.cn; 赵春宝 (1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能性聚合物复合材料研究, 通讯联系人, zhaocb@njcit.cn。

料,并考察Er<sup>3+</sup>掺杂量和焙烧工艺对光催化材料物相组成和光催化性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料

钛酸乙酯,分析纯,武汉景秀科研生物科技有限公司生产;冰乙酸,分析纯,郑州耀邦化工有限公司生产;无水乙醇,分析纯,济南世纪通达化工有限公司生产;硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;亚甲基蓝,分析纯,中山远洋生物技术有限公司生产;氧化铪,高纯(质量分数为99.92%),武汉吉业升化工有限公司生产。

### 1.2 制备方法

将18 mL钛酸乙酯加入到38 mL无水乙醇中,同时滴入2 mL冰乙酸抑制剂,在磁力搅拌器上进行搅拌,混合均匀后得到溶液A;将一定量氧化铪(依据Er<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>摩尔比控制Er掺杂量为0.25%~1%)、2 mL蒸馏水和18 mL无水乙醇加入适量硝酸中,混合均匀后倒入溶液A中,用硝酸调节pH=3后在磁力搅拌器中进行搅拌处理(78℃保持28 min),静置18 h后制得溶胶,然后置入68℃恒温干燥箱中保温24 h,干燥后取出并机械研磨成粉末,然后在马弗炉中进行焙烧得到不同Er掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料,其中焙烧温度设定为400~700℃、焙烧时间为1~4 h。

### 1.3 测试与表征

利用帕纳科xpert powder X射线衍射仪分析试样的物相组成,根据X射线衍射最强峰半高宽数据,并按照Scherrer公式计算不同试样的平均晶粒尺寸,利用RIR公式计算不同试样中锐钛矿相和金红石相的比例<sup>[6]</sup>;将0.1 g制备好的TiO<sub>2</sub>光催化材料加入98 mL质量浓度6 mg/L亚甲基蓝溶液中,振荡摇匀后置于紫光灯下(波长330 nm)进行光催化降解反应,亚甲基蓝溶液降解率 $\gamma$ 可表示为<sup>[7]</sup>:

$$\gamma = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

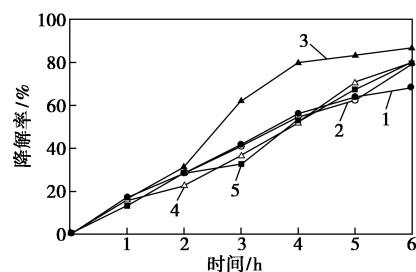
式中: $C_0$ 和 $C_t$ 分别为初始时刻和光催化反应 $t$ 时间后亚甲基蓝溶液的浓度。

## 2 结果及讨论

### 2.1 Er<sup>3+</sup>掺杂量对TiO<sub>2</sub>光催化材料降解率的影响

在焙烧温度为500℃、焙烧时间为2 h的条件下,不同Er<sup>3+</sup>掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率如图1所示。由图1可以看出,当Er<sup>3+</sup>掺杂量为0%~

1%时,随着Er<sup>3+</sup>掺杂量增加,TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率都随着光照时间呈现逐渐上升的趋势,尤其是当光照时间增加至6 h后,0.25%~1% Er<sup>3+</sup>掺杂量的光催化材料的降解率都明显高于未掺杂的TiO<sub>2</sub>光催化材料。此外,光照时间达2 h及以上时,Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%的光催化材料的降解率明显高于其他材料,光照6 h时的降解率可达87.2%。由此可见,Er<sup>3+</sup>掺杂有助于提升TiO<sub>2</sub>光催化材料的光催化活性,这与Er<sup>3+</sup>的加入增加了光催化材料能带结构的缺陷能级和杂质能级,提高了光生电子-空穴对分离几率等有关<sup>[8]</sup>,且在Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%时光催化材料具有最佳的光催化活性。

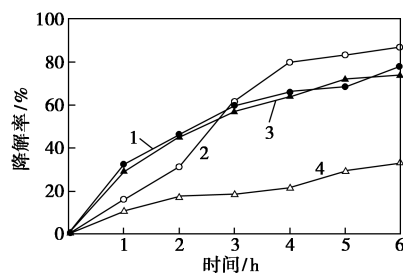


1—0%;2—0.25%;3—0.50%;4—0.75%;5—1%

图1 不同Er<sup>3+</sup>掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率

### 2.2 焙烧温度对TiO<sub>2</sub>光催化材料降解率的影响

在Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%、焙烧时间为2 h的条件下,不同焙烧温度的TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率如图2所示。由图2可以看出,随着光照时间的延长,不同焙烧温度的TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率均呈逐渐增加的趋势,在光照时间达到3 h及以上时,焙烧温度为500℃的光催化材料表现出较高的降解率,而焙烧温度为700℃的光催化材料的降解率最低。在光照时间达到3 h及以上时,较低的焙烧温度下(<500℃),二氧化钛晶体的结晶度会随着焙烧温度的升高而增大,因此降解率会随着焙烧温度升高而增大;而较高焙烧温度下(>500℃),二氧化钛晶体



1—400℃;2—500℃;3—600℃;4—700℃

图2 不同焙烧温度的TiO<sub>2</sub>光催化材料的降解率

会朝着更加稳定的金红石型 TiO<sub>2</sub> 转变<sup>[9]</sup>, 因此降解率会随着焙烧温度升高而减小。

### 2.3 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub> 光催化材料降解率的影响

在 Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5%、焙烧温度为 500℃ 的条件下, 不同焙烧时间的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的降解率如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着光照时间的延长, 不同焙烧时间的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的降解率均呈逐渐增加的趋势, 在光照时间达到 3 h 以上时, 焙烧时间为 2 h 的光催化材料的降解率高于其他试样; 但是继续延长焙烧时间至 4 h, 长时间光照条件下 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的降解率反而会有所降低。在焙烧温度为 500℃, 较短的焙烧时间下 (<2 h), 二氧化钛晶体的结晶度会随着焙烧时间的延长而增大<sup>[10]</sup>, 因此, 降解率会随着焙烧时间升高而增大, 而较长焙烧时间下 (>2 h), 光催化材料中的 TiO<sub>2</sub> 会发生局部团聚而影响光催化活性<sup>[11]</sup>, 因此, 降解率会随着焙烧时间延长而减小。

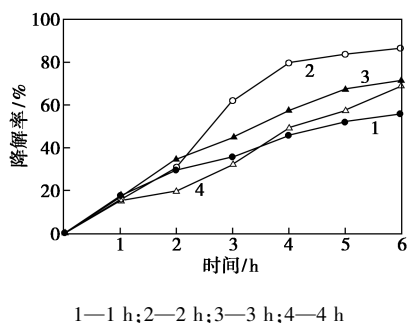
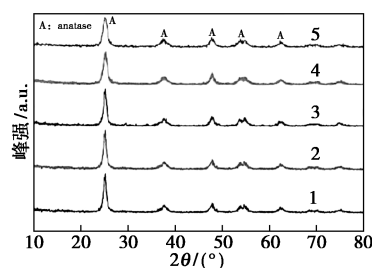


图 3 不同焙烧时间的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的降解率

### 2.4 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的 XRD 分析

在焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 2 h 的条件下, 不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的 X 射线衍射图如图 4 所示, 根据 Scherrer 公式计算得到的不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的平均晶粒尺寸如表 1 所示。由图 4 可以看出, 未掺杂 Er<sup>3+</sup> 以及掺杂 0.25%~1.0% Er<sup>3+</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的物相中均为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 而未见金红石型 TiO<sub>2</sub> 相, 由此可见, Er<sup>3+</sup> 掺杂并不会改变 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的晶体结构。但是, 随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的增加, 光催化材料中 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰有朝右偏移, 这主要是因为 Er<sup>3+</sup> 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中造成晶格起边所致; 此外, TiO<sub>2</sub> 衍射峰还会随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂量增加而减弱, 这主要与 Er<sup>3+</sup> 掺杂会降低 TiO<sub>2</sub> 结晶度以及抑制晶粒生长有关<sup>[12]</sup>。由表 1 中的计算结果可知, Er<sup>3+</sup> 掺杂的光催化材料的平均晶粒尺寸都小于未掺杂的光催化材料, 即

Er<sup>3+</sup> 掺杂有助于减小光催化材料的平均晶粒尺寸, 且随着 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的增加, 光催化材料的晶粒尺寸不断减小, 这主要是因为 Er<sup>3+</sup> 掺杂会抑制光催化材料中 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长<sup>[13]</sup>。



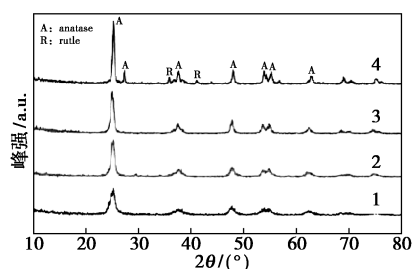
1—0%; 2—0.25%; 3—0.50%; 4—0.75%; 5—1%

图 4 不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的 XRD 图谱

表 1 不同 Er<sup>3+</sup> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的平均晶粒尺寸

Er 掺杂量/%	0	0.25	0.5	0.75	1
晶粒尺寸/nm	10.86	10.09	9.82	9.68	7.54

在 Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5%、焙烧时间为 2 h 的条件下, 不同焙烧温度的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的 X 射线衍射图如图 5 所示, 不同焙烧温度的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的平均晶粒尺寸和各相质量分数如表 2 所示。由图 5 可以看出, 当焙烧温度为 400~600℃ 时, 光催化材料中均表现为单一锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相, 而当焙烧温度上升至 700℃ 时, 光催化材料中同时存在锐钛矿型和金红石型 TiO<sub>2</sub> 相, 且主要以锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相为主。此外, 随着焙烧温度上升, 光催化材料中 TiO<sub>2</sub> 相的衍射峰强度增强, 这主要与焙烧温度的改变造成 TiO<sub>2</sub> 晶体的晶粒尺寸发生改变有关<sup>[14]</sup>。由表 2 中的计算结果可知, Er<sup>3+</sup> 掺杂的光催化材料的平均晶粒尺寸会随着焙烧温度的升高而逐渐减小,



1—400℃; 2—500℃; 3—600℃; 4—700℃

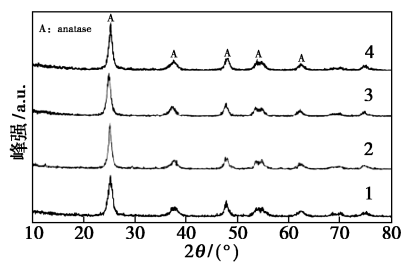
图 5 不同焙烧温度的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的 XRD 图谱

表2 不同焙烧温度的TiO<sub>2</sub>光催化材料的平均晶粒尺寸和各晶相质量分数

焙烧温度/℃	晶粒尺寸/nm	金红石质量分数/%	锐钛矿质量分数/%
400	6.38	0	100
500	9.82	0	100
600	11.64	0	100
700	20.19	9.57	90.43

且在焙烧温度为700℃时,光催化材料中同时存在9.57%的金红石型TiO<sub>2</sub>相和90.43%的锐钛矿型TiO<sub>2</sub>相,可见,焙烧温度的升高会增加光催化材料中TiO<sub>2</sub>晶粒尺寸,且在高温下还会发生TiO<sub>2</sub>相的晶型转变。

在Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%、焙烧温度为500℃的条件下,不同焙烧时间的TiO<sub>2</sub>光催化材料的X射线衍射图如图6所示,不同焙烧时间的TiO<sub>2</sub>光催化材料的平均晶粒尺寸如表3所示。由图6可以看出,焙烧时间从1h延长至4h,光催化材料中都为单一锐钛矿型TiO<sub>2</sub>相,即焙烧时间的延长并不会造成光催化材料中TiO<sub>2</sub>相的晶型转变,且随着焙烧时间的延长,锐钛矿型TiO<sub>2</sub>相的衍射峰愈发尖锐,这与焙烧时间延长增加了TiO<sub>2</sub>晶体的晶粒尺寸有关<sup>[15]</sup>。根据Scherrer公式计算结果,焙烧时间为1、2、3h和4h时,光催化材料中TiO<sub>2</sub>晶体的晶粒尺寸分别为9.74、9.82、9.93nm和10.70nm,可见,焙烧时间对晶粒尺寸的影响相较于焙烧温度较小。



1—1 h;2—2 h;3—3 h;4—4 h

图6 不同焙烧时间的TiO<sub>2</sub>光催化材料的XRD图谱

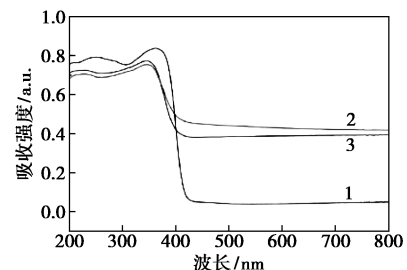
表3 不同焙烧时间的TiO<sub>2</sub>光催化材料的平均晶粒尺寸

焙烧时间/h	1	2	3	4
晶粒尺寸/nm	9.74	9.82	9.93	10.70

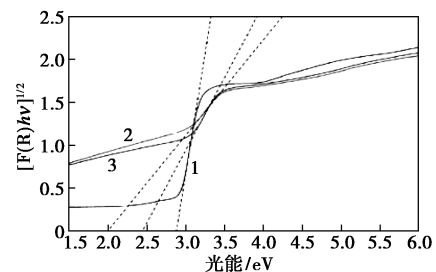
## 2.5 掺杂TiO<sub>2</sub>光催化材料的DRS分析

不同Er<sup>3+</sup>掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料的紫外-可

见漫反射光谱图和Kubelka-Munk函数对光能的转换图如图7所示。对比分析可见,Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%和1%的光催化材料对可见光的吸收相较于未掺杂Er<sup>3+</sup>的光催化材料更强,这与Er<sup>3+</sup>掺杂有助于窄化TiO<sub>2</sub>的禁带并在晶格中引入杂质能级,从而增加了光催化材料对可见光的吸收范围有关<sup>[16]</sup>。从图7(b)中可以看出,Er<sup>3+</sup>掺杂量为0%、0.5%和1%的光催化材料的切线与X轴分别交于2.76、2.0和2.47,即Er<sup>3+</sup>掺杂量为0%、0.5%和1%的光催化材料的禁带宽度分别为2.76、2.0eV和2.47eV。表明Er<sup>3+</sup>掺杂有助于降低光催化材料的禁带宽度,且Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%时光催化材料的禁带宽度最小,具有最高的光吸收范围。



(a) 紫外-可见漫反射光谱图



(b) Kubelka-Munk 函数对光能的转换图

1—TiO<sub>2</sub>;2—0.5%;3—1%

图7 不同Er<sup>3+</sup>掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料的紫外-可见漫反射光谱图和光能转换图

## 3 结论

(1)不同Er<sup>3+</sup>掺杂量的TiO<sub>2</sub>光催化材料的最优制备工艺为:Er<sup>3+</sup>掺杂量为0.5%、焙烧温度为500℃和焙烧时间为2h。

(2)Er<sup>3+</sup>掺杂的光催化材料的平均晶粒尺寸都小于未掺杂的光催化材料,且随着Er<sup>3+</sup>掺杂量的增加,光催化材料的晶粒尺寸不断减小;Er<sup>3+</sup>掺杂的光催化材料的平均晶粒尺寸会随着焙烧温度的升高而逐渐减小,且在焙烧温度为700℃时,光催化材料中同时存在9.57%的金红石型TiO<sub>2</sub>相和90.43%的锐

钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相;在焙烧温度为 500℃ 时,焙烧时间的延长不会造成光催化材料中 TiO<sub>2</sub> 相的晶型转变,且随着焙烧时间的延长,TiO<sub>2</sub> 晶体的晶粒尺寸不断长大。

(3)Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5% 和 1% 的光催化材料对可见光的吸收相较于未掺杂 Er<sup>3+</sup> 的光催化材料更强,Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0%、0.5% 和 1% 的光催化材料的禁带宽度分别为 2.76、2.0 eV 和 2.47 eV,即 Er<sup>3+</sup> 掺杂有助于降低光催化材料的禁带宽度,且 Er<sup>3+</sup> 掺杂量为 0.5% 时光催化材料的禁带宽度最小,具有最高的光吸收范围。

### 参考文献

- [1] 张瑛洁,刘强.硅藻土负载型与改性纳米 TiO<sub>2</sub> 的研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(3):744-748.
- [2] 马朋朋,唐文建,王俊兰,等.金属离子在环境净化材料中的应用研究[J].四川有色金属,2017,(2):4-7.
- [3] 薛彦雷,王艳菲,李春全,等.F 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料光催化性能研究[J].人工晶体学报,2016,45(9):2179-2184.
- [4] 王丽娟,张守臣,张亚男,等.硅藻土负载 La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其光催化性能[J].工业催化,2016,24(8):38-42.
- [5] 陈昕海,陈星,李廷真.Nd-Er/ZnO-TiO<sub>2</sub> 光催化剂对 2,4-DCP 的光催化降解研究[J].现代化工,2018,38(8):152-156.
- [6] Lewandowska K, Piszczek P, Radtke A, et al. The evaluation of the impact of titania nanotube covers morphology and crystal phase on their biological properties [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2015, 26(4): 163.
- [7] Lai M, Jin Z, Su Z. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with osteogenic growth peptide to enhance osteoblast differentiation [J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 73: 490-497.
- [8] 汪滨,张广心,郑水林,等.Ce 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的光催化性能[J].硅酸盐学报,2016,44(8):1192-1199.
- [9] Wang B, Godoi F C D, Sun Z, et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 438(438): 204-211.
- [10] Hiroaki S, Kenji K, Masato K. Gold nanoparticles deposited on Amberlyst-15: Metal-acid bifunctional catalyst for cellobiose conversion to gluconic acid [J]. Catalysis Today, 2015, 251: 96-102.
- [11] Jian F, Youquan Z, Wei X, et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ru-Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. Catalysts, 2016, 6(4): 51-53.
- [12] 王妍,刘国军,刘素花,等.硅藻土/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂制备及表征[J].材料导报,2015,29(4):18-21.
- [13] 汪滨,张广心,郑水林,等.焙烧温度对 TiO<sub>2</sub>/硅藻土晶型结构与光催化性能的影响[J].无机材料学报,2014,29(4):382-386.
- [14] Kummer K M, Taylor E, Webster T J. Biological applications of anodized TiO<sub>2</sub> Nanostructures: A review from orthopedic to stent applications [J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2012, 4(5): 483-493.
- [15] Oh S, Daraio C, Li C, et al. Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2010, 78A(1): 97-103.
- [16] Yan P, Jiang H, Zang S, et al. Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst with high visible light activity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139(2-3): 1014-1022. ■
- (上接第 105 页)
- [4] 李春霞,徐泽进,乔曼,等.催化裂化油浆超临界萃取组分热缩聚生成中间相沥青的定量研究[J].石油学报(石油加工),2015,31(1):145-152.
- [5] Dajun S. Research on separation of catalyst Fines in FCC slurry oil by using extraction-filtration method [J]. Refining & Chemical Industry, 2017, 28(4): 5-8.
- [6] 庄须欢.催化油浆在炼油厂的综合利用[J].当代化工,2013,42(5):617-619.
- [7] 刘峰.缩合催化裂化油浆与聚合物复合改性塔河沥青研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [8] 何高银,杨飞燕,李青松,等.FCC 油浆生产道路沥青的工艺研究进展[J].炼油技术与工程,2016,46(4):5-8.
- [9] 彭雷,向丽,王志刚,等.催化油浆缩合残渣调减渣制备道路沥青研究[J].石油沥青,2009,23(6):22-26.
- [10] 陈松,杨光,周扬,等.利用催化油浆重芳烃组分制备重交沥青的研究[J].化学工程师,2018,32(6):82-84,61.
- [11] 李义一,邓伟强.催化裂化油浆掺兑减压渣油生产道路沥青研究[J].山东化工,2017,46(21):106-107,109.
- [12] 李智,程建.催化油浆在道路沥青中的应用研究[J].石油沥青,2016,30(3):50-53.
- [13] 黄彬,马丽萍,许文娟.改性沥青的研究进展[J].材料导报,2016,24(1):137-141.
- [14] 王先峰,徐幸,向丽,等.催化裂化油浆交联缩合生产道路沥青研究[J].炼油技术与工程,2008,38(10):45-45.
- [15] 柴志杰,任满年.沥青生产与应用技术问答[M].第2版.北京:中国石化出版社,2010:2-8.
- [16] 杨书显.催化裂化油浆拔头调和重交沥青的工业应用[J].河南石油,2005,19(6):91-93.
- [17] 游调义,徐斌.交联催化油浆/减压渣油改质制道路沥青[J].广东化工,2012,39(5):274-275.
- [18] Han S, Sun P, Liu Y M, et al. Revised penetration method based on evaluate high temperature Property of SBS modified asphalt [J]. Materials Science Forum, 2017, 902: 3-8.
- [19] 徐景秀.有机过氧化物交联剂[J].世界橡胶工业,2008,35(8):1-7.
- [20] 张旭阳.催化油浆交联缩合制备道路沥青的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [21] 周晶晶,汪红富,向丽,等.催化裂化油浆交联缩合规律[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):10-14.
- [22] Stransz O P, Mojelsky T W, Lown E M. The molecular structure of asphaltene: An unfolding story [J]. Fuel, 1992, 71(12): 1355-1363. ■