

二氧化钛光解水制氢催化材料的晶相调控及复合改性研究

于靖, 谭涓*, 王亚飞, 刘靖
(大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要:采用水热法从单一钛源和混合钛源出发合成了 A 型、A+B 型二元混晶相及 A+B+R 型三元混晶相结构的 m-TiO₂。通过调控混晶相 m-TiO₂ 中板钛矿相的含量可以提高其光解水制氢性能。结果表明,晶相组成为 56% A+40% B+4% R 的 m-TiO₂ 样品在紫外光条件下的产氢活性达 251 mmol/g·h。当还原氧化石墨烯(rGO)的复合量 [$m(\text{rGO})/m(\text{TiO}_2)$] 为 0.01 时, rGO-m-TiO₂ 样品在可见光下的产氢活性较未复合样品提高了 1.35 倍;在 350~850 nm 的全波段条件下,60 h 总产氢量达 152 mmol/g,具有很好的稳定性。

关键词:二氧化钛;混晶相;光催化;水分解;制氢

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0168-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.035

Crystal phase control and composite modification of titanium dioxide for photocatalytic water splitting

YU Jing, TAN Juan*, WANG Ya-fei, LIU Jing

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Mixed-crystal titanium dioxide (m-TiO₂) samples with A-type, A+B-type and A+B+R-type mixed-crystals are synthesized by using single titanium source or two titanium sources as raw materials via hydrothermal method. It is found that the photocatalytic performance of the samples in hydrogen production can be improved by adjusting the content of Brookite in the mixed-crystal m-TiO₂. The hydrogen production rate over m-TiO₂ with a crystal phase composition of 56% A+40% B+4% R can reach as high as 251 mmol·g⁻¹·h under ultraviolet irradiation. As $m(\text{rGO})/m(\text{TiO}_2)$ is 0.01, the hydrogen production rate over rGO-m-TiO₂ is 1.35 times higher than that over m-TiO₂ under visible light irradiation. The rGO-m-TiO₂ exhibits good stability under full-band irradiation at a wave-length of 350–850 nm, achieving a total hydrogen production of 152 mmol·g⁻¹ in 60 h.

Key words: titanium dioxidetitanium; mixed-crystal phase; photocatalysis; water splitting; hydrogen production

目前能源消耗主要源于不可再生的化石燃料^[1],过度的消耗终将导致能源的枯竭,并带来温室效应、酸雨等严重的环境问题^[2-3]。在可再生能源中,太阳能是能够满足能源供给的最大可利用资源^[4]。光催化分解水制氢技术可以将低密度的太阳光能转化为高密度的化学能,在解决能源短缺和环境问题上具有广阔的应用前景^[5-6]。

有效实现光催化水解制氢技术的关键在于光催化材料的选择,二氧化钛由于化学性质稳定、价格低廉、使用寿命长、环保无毒等优点受到广泛关注^[7]。但目前 TiO₂ 光催化材料仍存在光生电子和空穴的复合率极高,导致从太阳能到氢能的转换效率仅有 1%,制约了其实际应用;TiO₂ 是一种宽带隙的半导体材料,在可见光范围内几乎没有光催化活性^[8-9]。因此,抑制电子空穴对的复合、有效提高可见光利用

率是提高 TiO₂ 光催化水解制氢效率的关键。

TiO₂ 有锐钛矿相、板钛矿相和金红石相等不同的晶相结构^[8]。Shen 等^[10]发现晶相组成为 53.4% 板钛矿和 46.6% 锐钛矿的二元混晶相 TiO₂ 在紫外光催化降解罗丹明 B 中有很高的活性,混晶相的存在能够促进界面电子从板钛矿转移到锐钛矿,由此产生的能垒会抑制反向电子转移。Li 等^[11]合成了锐钛矿相/金红石相二元混晶相纳米 TiO₂,并认为混晶相可促进光催化过程中粒子间的电荷转移。此外,为了提高量子利用效率,人们还尝试采用双半导体复合^[12]、表面贵金属沉积^[13]、离子掺杂^[14]等手段对 TiO₂ 进行改性,以提高 TiO₂ 的可见光催化性能,但目前针对提高混晶相二氧化钛的可见光制氢性能的相关研究较少。

笔者采用水热法,以十六烷基三甲基溴化铵为

收稿日期:2020-02-11;修回日期:2020-10-10

作者简介:于靖(1995-),女,硕士研究生,研究方向为二氧化钛光催化,2543331576@qq.com;谭涓(1973-),女,博士,副教授,研究方向为光催化制氢、沸石分子筛的合成与应用,通讯联系人,tanjuan@dlut.edu.cn。

介孔模板剂、单钛源或混合钛源为原料,通过对合成条件优化合成了一系列不同晶相组成的二氧化钛(记为 $m\text{-TiO}_2$),并对其在紫外光条件下的产氢性能进行评价。在此基础上,将还原氧化石墨烯(rGO)与混晶相 $m\text{-TiO}_2$ 复合进行性能优化,以提高其在可见光条件下催化水分解制氢的性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

钛酸四正丁酯、四氯化钛、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水、甲醇等,均为分析纯。

D/MAX-2400型X-射线衍射仪;UV-550型紫外-可见分光光度计;STA449F3型热分析仪;NOVA 4000型物理吸附仪;上海比朗光化学反应仪;CEL-PF300-T8型氙灯系统(350~800 nm);GC7900型气相色谱;电子分析天平;电动离心机;磁力搅拌器;真空干燥箱。

1.2 $m\text{-TiO}_2$ 的制备

配制钛酸四正丁酯与无水乙醇体积比为1:1的混合溶液30 mL、钛酸四正丁酯与无水乙醇体积比为1:2的溶液9 mL与四氯化钛与水体积比为1:2的溶液12 mL的混合物,调节pH为0.5~8.0,记为溶液A;将3.28 g CTAB溶解于100 mL体积比为4:1的去离子水和无水乙醇混合液中,记为溶液B;将A溶液逐滴加入到B溶液中,搅拌1 h后转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,于150℃下晶化24 h,所得样品经洗涤、离心、干燥后得到介孔前驱体,于450℃空气气氛下焙烧3 h后得到 $m\text{-TiO}_2$ 样品。

$m\text{-TiO}_2$ 晶相质量分数计算式分别为^[8]:

$$W_A = [(K_A \times A_A) / (K_A \times A_A + A_R + K_B \times A_B)] \times 100\% \quad (1)$$

$$W_B = [(K_B \times A_B) / (K_A \times A_A + A_R + K_B \times A_B)] \times 100\% \quad (2)$$

$$W_R = [A_R / (K_A \times A_A + A_R + K_B \times A_B)] \times 100\% \quad (3)$$

其中: W_A 、 W_B 、 W_R 和 A_A 、 A_B 、 A_R 分别为锐钛矿相、板钛矿相、金红石相的质量分数及XRD特征峰积分面积; $K_A=0.886$; $K_B=2.721$ 。

1.3 rGO- $m\text{-TiO}_2$ 的制备

根据文献[15]中所述方法制备还原氧化石墨烯(rGO),称取0.05 g的rGO加入到溶液B中,保持其他步骤不变,得到rGO- $m\text{-TiO}_2$ 样品,复合量以rGO与 $m\text{-TiO}_2$ 的质量比。

1.4 光催化性能评价

光催化反应在40 mL的石英试管中进行,依次

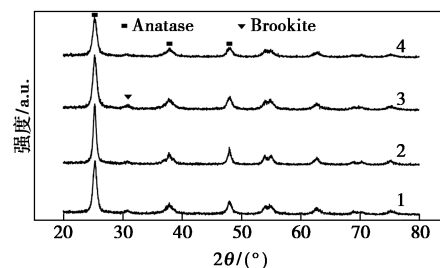
加入0.01 g催化剂、5 mL甲醇、20 mL去离子水和35 μL 氯铂酸溶液(2.32×10^{-3} mol/L),超声20 min并进行 N_2 置换后置于光化学反应仪中。紫外光源为500 W高压汞灯;可见光源为300 W氙灯(带滤波片)。紫外光催化反应气相产物用注射器抽取并记录;可见光和全波段条件下的气相产物采用外标法定量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 二元混晶相 $m\text{-TiO}_2$ 的合成

2.1.1 合成温度的影响

以钛酸四正丁酯为钛源,在pH为7.0的条件下,考察合成温度对 $m\text{-TiO}_2$ 晶相结构及紫外产氢活性的影响,结果如图1和表1所示。由图1中可以看出, $m\text{-TiO}_2$ 样品在25.4、37.9°和48.1°处出现锐钛矿相 TiO_2 (Anatase,记为A型)的特征峰,在25.3、25.2°和30.8°处出现板钛矿相 TiO_2 (Brookite,记为B型)的特征峰^[8],说明均为A+B型二元混晶相结构。



1—130℃;2—140℃;3—150℃;4—160℃

图1 不同温度合成的二元混晶相 $m\text{-TiO}_2$ 的XRD图

表1 不同温度合成的二元混晶相 $m\text{-TiO}_2$ 的产氢活性

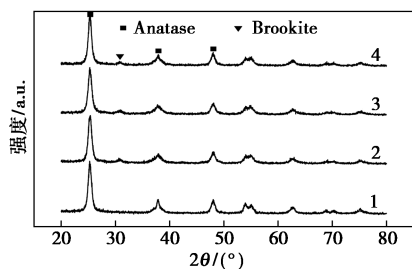
温度/ ℃	晶相质量分数/%		产氢活性/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
	锐钛矿相	板钛矿相	
130	94	6	98
140	92	8	131
150	88	12	225
160	93	7	63

由表1中可以看出,合成温度为130℃时, $m\text{-TiO}_2$ 中板钛矿相的质量分数为6%;随着合成温度的升高,板钛矿相质量分数增加。150℃时,样品中的板钛矿相质量分数最高,晶相组成为88% A+12% B;合成温度升高至160℃,样品中板钛矿相质量分数下降至7%。随着合成温度的升高, $m\text{-TiO}_2$

的产氢活性也呈现先上升后下降的趋势,与板钛矿相质量分数的变化趋势相同。其中,150℃合成的 m-TiO₂ 产氢活性最高,达 225 mmol/g·h,说明 A+B 型 m-TiO₂ 的光催化性能与晶相结构密切相关,通过控制晶相中板钛矿相的质量分数可以提高 m-TiO₂ 在紫外光条件下的产氢活性。

2.1.2 pH 的影响

以钛酸四正丁酯为钛源,在 150℃ 条件下,考察了 pH 对 m-TiO₂ 晶相结构和紫外产氢活性的影响,结果如图 2 和表 2 所示。由图 2 可见,不同 pH 条件下合成的 m-TiO₂ 样品的晶相结构均以锐钛矿相为主。当 pH 为 5.5 时,合成样品为单一的纯锐钛矿相结构(A 型);pH 在 6.0~8.0 范围内,样品为 A+B 型二元混晶相结构,并且随着 pH 的增加,板钛矿相的质量分数先升高后下降,在 pH 为 7.0 时,达到最高值(12%)。由表 2 可见,纯 A 相样品的紫外产氢活性为 192 mmol/g·h;A+B 型 m-TiO₂ 的光催化活性与其结构中板钛矿相的质量分数有明显的相关性。其中,板钛矿相质量分数为 12% 的 m-TiO₂ 的产氢活性达 225 mmol/g·h。说明以钛酸四正丁酯为钛源,可以合成 A 型或 A+B 型结构的 m-TiO₂,且通过调控 A+B 型 m-TiO₂ 的晶相组成可以获得高于纯 A 型 m-TiO₂ 的产氢活性。



1—5.5;2—6.0;3—7.0;4—8.0

图 2 不同 pH 合成的二元混晶相 m-TiO₂ 的 XRD 图

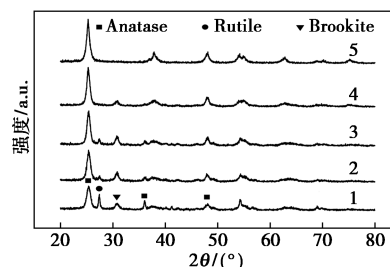
表 2 不同 pH 合成的二元混晶相 m-TiO₂ 的产氢活性

pH	晶相质量分数/%		产氢活性/ (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
	锐钛矿相	板钛矿相	
5.5	100	0	192
6.0	91	9	214
7.0	88	12	225
8.0	91	9	179

2.2 二元及三元混晶相 m-TiO₂ 的合成

不同 pH 合成的二元及三元混晶相 m-TiO₂ 的

XRD 及产氢活性分别如图 3 和表 3 所示。由图 3 和表 3 可见,以钛酸四正丁酯和四氯化钛为钛源,在 150℃ 条件下,当 pH 为 7.0 时,样品为板钛矿相质量分数为 72% 的 B+A 型结构。随着 pH 的降低,样品中板钛矿相的质量分数逐渐降低,pH 降至 3.0 时,样品为以锐钛矿相为主的 A+B 型结构。当 pH 降低至 1.5 时,样品在 27.3、36.1° 和 54.3° 处出现金红石相(Rutile,记为 R 型)的特征峰^[8],样品转变为 A+B+R 型三元混晶相结构。其中,板钛矿相的质量分数较 A+B 型样品明显升高,锐钛矿相的质量分数明显降低,此时样品的晶相组成为 56% A+40% B+4% R。继续降低 pH,m-TiO₂ 结构中板钛矿相质量分数由 40% 逐渐降低至 33%,金红石相质量分数由 4% 提高至 14%。



1—0.5;2—1.0;3—1.5;4—3.0;5—7.0

图 3 不同 pH 合成的二元及三元混晶相 m-TiO₂ 的 XRD 图

表 3 不同 pH 合成的二元及三元混晶相 m-TiO₂ 的产氢活性

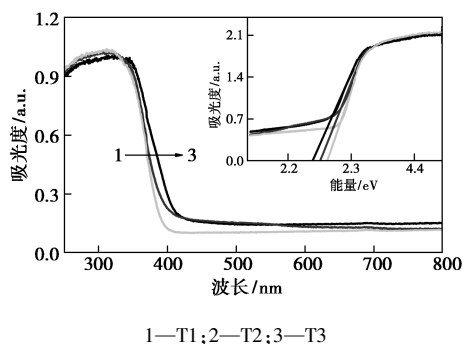
pH	晶相质量分数/%			产氢活性/ (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
	锐钛矿相	板钛矿相	金红石相	
0.5	53	33	14	164
1.0	61	35	4	204
1.5	56	40	4	251
3.0	76	24	0	210
7.0	28	72	0	15

由表 3 可以看出,B+A 型样品的产氢活性极低,仅为 15 mmol/g·h。晶相组成为 76% A+24% B 的 m-TiO₂ 的产氢活性为 210 mmol/g·h,略低于单钛源体系中晶相组成为 88% A+12% B 的样品,说明 A+B 型 m-TiO₂ 结构中板钛矿相质量分数需要控制在一定范围内(约 12%)才能获得较高的光催化性能。在 A+B+R 型 m-TiO₂ 中,产氢活性同样与板钛矿相质量分数呈现出明显的相关性。其中,晶相组成为 56% A+40% B+4% R 的样品的产氢活性达 251 mmol/g·h。

2.3 不同晶相结构 m-TiO₂ 的表征

将光催化活性最高的 A 型、A+B 型和 A+B+R

型 $m\text{-TiO}_2$ 分别记为 T1、T2 和 T3, 其比表面积分别为 $80.77 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $81 \text{ m}^2/\text{g}$, 相差不大。但是, 与纯 A 相的 T1 相比, 混晶相结构的 T2 和 T3 的紫外-可见吸收光谱(如图 4 所示)产生了明显的红移, 对较长波长光的吸收效率增加。利用 Kubelka-Munk 方程计算得到 T1~T3 的禁带宽度分别为 2.96、2.81 eV 和 2.72 eV^[8], 与纯锐钛矿相 TiO_2 的理论值 (3.20 eV) 相比均有明显降低。C、H、N 元素分析显示, T1~T3 中的 N 质量分数均为 0.07%, C 质量分数为 0.14%~0.53%, H 质量分数为 0.24%~0.34%, 说明不同晶相结构的 $m\text{-TiO}_2$ 中均存在少量的碳氮化合物。



1—T1; 2—T2; 3—T3

图 4 不同晶相结构 $m\text{-TiO}_2$ 的 UV-Vis 图

T3 介孔前驱体的热重分析结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 样品的总失重量为 10.06%, 在 50~135℃ 和 135~250℃ 范围的失重量分别为吸附水和结构水的脱除; 250~630℃ 范围内 3.56% 的失重量为 CTAB 的分解。 $m\text{-TiO}_2$ 中的碳氮化合物来源于 450℃ 焙烧条件下未完全分解的 CTAB, 其质量分数约为 0.81%。因此, T1~T3 禁带宽度的降低, 一方面可归因于未完全分解的 CTAB 产生的杂质能带的作用; 另一方面是不同晶相的连接形成了混晶效应, 使不同晶相的能带结构产生交叉^[8]。因此, 通过优化合成条件, 实现其结构中晶相组成的调控, 有利于提高混晶相 $m\text{-TiO}_2$ 光生电子空穴对的分离效率, 使样品的光催化水分解制氢活性提高^[16-17]。

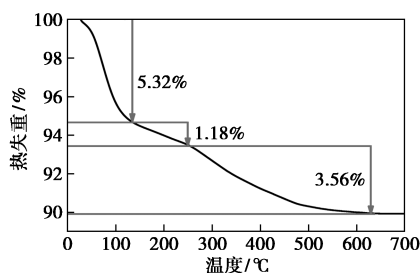


图 5 T3 介孔前驱体的热重分析

2.4 三元混晶相 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的制备及制氢性能

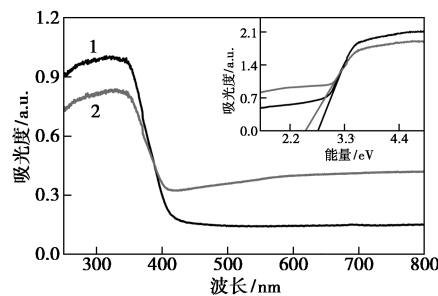
T3 与 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的晶相组成及可见光条件下的产氢活性如表 4 所示

表 4 T3 与 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的晶相组成及可见光条件下的产氢活性

名称	晶相质量分数/%			产氢活性/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
	锐钛矿相	板钛矿相	金红石相	
T3	56	40	4	1.70
$r\text{GO-m-TiO}_2$	60	38	2	3.99

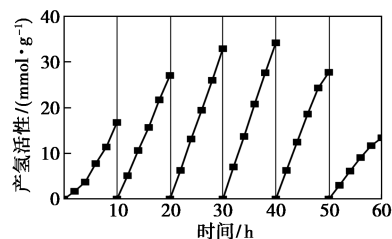
由表 4 可见, 复合量为 0.01 的 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 为 A+B+R 型结构, 晶相组成与 T3 差别不大。

T3 与 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的 UV-Vis 图如图 6 所示。

1—T3; 2— $r\text{GO-m-TiO}_2$ 图 6 T3 与 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的 UV-Vis 图

由图 6 可见, 在紫外波长范围内 T3 的吸收相对较好; 而在可见光波长范围, $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的吸收明显提高, 说明复合 $r\text{GO}$ 可以提高样品在可见光范围的光子吸收率^[18]。经计算, $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的禁带宽度为 2.50 eV, 较 T3 样品明显降低, 说明复合 $r\text{GO}$ 后形成的异质结可以增加光生电子的传输通道, 提高光生电子和空穴对的分离效率^[19-20]。

与纯锐钛矿相 TiO_2 不同, T3 在可见光下也有产氢活性(见表 4), 可归因于结构中的杂质能带和不同晶相间的协同作用; $r\text{GO-m-TiO}_2$ 的产氢活性达 $3.99 \text{ mmol}/\text{g}\cdot\text{h}$, 较复合前提高了 1.35 倍。 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 在全波段下的循环制氢性能如图 7 所示。

图 7 $r\text{GO-m-TiO}_2$ 在全波段下的循环制氢性能

由图 7 可见,全波段条件下产氢活性测试 60 h, 每 10 h 循环 1 次, rGO-m-TiO₂ 的制氢活性逐渐提高, 经 5 次重复使用后才略有降低, 总产氢量达 152 mmol/g, 具有很好的稳定性。

3 结论

采用水热法, 以单钛源或混合钛源合成 A 型、A+B 型和 A+B+R 型晶相结构的 m-TiO₂。结果表明, 通过调控混晶相 m-TiO₂ 的晶相组成可以提高其光催化制氢性能, 晶相组成为 56% A+40% B+4% R 的 m-TiO₂ 样品的紫外产氢活性高达 251 mmol/g·h, 由于混晶效应和杂质组分的存在, 有利于提高其光生电子空穴对的分离效率。通过复合还原氧化石墨烯(rGO), 可以有效拓宽 m-TiO₂ 在可见光区的响应范围, 当复合量为 0.01 时, rGO-m-TiO₂ 的可见光制氢活性达 3.99 mmol/g·h, 在全波段条件下 60 h 内的总产氢量达 152 mmol/g, 具有很好的稳定性。

参考文献

- [1] 方源. 中国能源生产消费及其结构变化分析[J]. 黑龙江科学, 2018, 9(24): 76-77.
- [2] 曲铮铮, 盛馥来. 可持续发展目标与绿色经济[J]. 环境保护科学, 2015, 41(5): 7-15.
- [3] 张轲, 刘述丽, 刘明明, 等. 氢能的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 116-119.
- [4] 邹才能, 赵群, 张国生, 等. 能源革命: 从化石能源到新能源[J]. 天然气工业, 2016, 36(1): 1-10.
- [5] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [6] 单彤文, 宋鹏飞, 李又武, 等. 国际氢供应链与氢贸易的储运技术支持[J]. 现代化工, 2020, 40(1): 8-13.
- [7] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [8] Liao Y, Que W, Jia Q, et al. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16): 7937-7944.
- [9] Choi J, Park H, Hoffmann M R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 114(2): 783-792.
- [10] Shen X, Tian B, Zhang J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkaline hydrothermal route[J]. Catalysis Today, 2013, 201: 151-158.
- [11] Li G, Gray K A. Preparation of mixed-phase titanium dioxide nanocomposites via solvothermal processing[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(5): 1143-1146.
- [12] Fan W, Lai Q, Zhang Q, et al. Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(21): 10694-10701.
- [13] Chen Y, Huang W, He D, et al. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 14405-14414.
- [14] Yuan S, Sheng Q, Zhang J, et al. Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 79(1-3): 93-99.
- [15] 邹正光, 俞惠江, 龙飞, 等. 超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1753-1757.
- [16] 解英娟, 吴志娇, 张晓, 等. 混晶 TiO₂ 光催化剂的制备及机理研究[J]. 化学进展, 2014, 26(7): 1120-1131.
- [17] Preethi L K, Mathews T, Nand M, et al. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂ nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 218: 9-19.
- [18] Zhang J, Xiong Z, Zhao X S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3634.
- [19] Wang P, Wang J, Wang X, et al. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 132-133: 452-459.
- [20] Gupta B, Melvin A A, Matthews T, et al. Facile gamma radiolytic methodology for TiO₂-rGO synthesis: Effect on photo-catalytic H₂ evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(17): 5815-5823. ■

(上接第 167 页)

- [14] 王宝峰. 化学缓速酸的缓速机理概述[J]. 石油与天然气化工, 1994, 23(1): 47-52.
- [15] 王任芳, 兰笛, 李富强, 等. 新型缓速酸的研制[J]. 长江大学学报, 2009, 6(3): 33-36.
- [16] Zhao T, Xing J, Dong Z, et al. Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(43): 10568-10574.
- [17] Pu W F, Liu R, Peng Q, et al. Amphiphilically modified chitosan copolymer for enhanced oil recovery in harsh reservoir condition[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 216-223.
- [18] Otey F H, Westhoff R P, Mehlretter C L. Allyl glucosides preparation and chromatographic separation of anomeric mixture[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1972, 11: 70-73.
- [19] 陈馥, 何雪梅, 卜涛, 等. 耐盐减阻剂的制备及性能评价[J]. 精细石油化工, 2018, 35(1): 51-55.
- [20] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 118-121. ■