

蛋白石页岩表面处理对负载 TiO<sub>2</sub> 结构与性能的影响

樊雪敏, 白春华, 李光辉, 徐志勇

(内蒙古科技大学矿业研究院, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 以蛋白石页岩为载体, 钛酸四丁酯为钛源, 采用溶胶凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub>/蛋白石页岩光催化复合材料。采用 TG-DTA、XRD、FT-IR 等测试手段对其进行了表征分析, 以甲基橙为目标降解物对其光催化活性进行了研究。结果表明: 经过酸处理的蛋白石页岩有利于提高其负载的 TiO<sub>2</sub> 的热稳定性, 其中经过 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理的蛋白石页岩对其负载的 TiO<sub>2</sub> 晶型转变的抑制作用更明显; 负载的 TiO<sub>2</sub> 与蛋白石页岩没有发生化学键合, 只是以物理包裹的形式相结合; 不同处理方式的蛋白石页岩在负载 TiO<sub>2</sub> 后, 其晶粒尺寸有明显的差别。本试验中, 经过 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理的样品的光催化性能最好, 在紫外光照射下, 加入量为 0.01 g 时, 光催化 150 min 后对浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液的去除率达 90%; 在可见光照射下, 光催化 8 h 后对浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液的去除率可达 84.6%, 溶液 pH 值增大, 光催化活性增高, 无机阴离子的加入有利于光催化反应速率的提高, 但是过多的阴离子反而会对光催化反应速率产生抑制作用。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 蛋白石页岩; 光催化; 甲基橙

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.032

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0144-06

随着科技的不断发展, 建设的不断推进, 人类的环保意识也在不断的加强, 控制环境污染逐渐成为全世界越来越关注的问题。TiO<sub>2</sub> 纳米材料光催化氧化技术可用于各种污水处理, 如染料废水、制浆造纸废水、含油废水以及含有重金属离子的电镀废水等。利用其强氧化能力可将有机污染物彻底分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 从而达到完全无机化并且消除二次污染, 将毒性强的重金属离子氧化为毒性较小甚至无毒的离子<sup>[1-3]</sup>。在早期的研究中, 一般将光催化剂粉末悬浮在溶液中进行反应, 在这种情况下光催化剂的回收非常困难, 为了克服这一难题, TiO<sub>2</sub> 固化技术得到广泛的研究。目前常用的载体有硅藻土、沸石、高岭土等<sup>[4-6]</sup>。吴俊等<sup>[7]</sup>通过液相沉积法在反蛋白石孔内负载一层 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 结果经过改性的 TiO<sub>2</sub> 反蛋白石膜比表面积有效的得到增加, 且和未处理的蛋白石膜相比具有更高的光催化活性。

蛋白石属于非晶态硅质资源, 是一种具有多孔结构且孔不规则的矿石<sup>[8-9]</sup>, 这种矿石大部分颜色为深灰色且孔隙度高、吸附性强、耐热性好, 还具有一定的脱色性能<sup>[10]</sup>, 并且, 该矿物表面具有很强的电负性<sup>[11]</sup>, 本试验所用的蛋白石取自黑龙江嫩江, 该地区蛋白石孔结构的稳定性很好, 是优质的天然蛋白石资源, 其结构中存在高活性结构水和羟基, 所以表面活性高, 与 TiO<sub>2</sub> 结合效果好, 因此, 可以作为一种良好的载体材料。本试验通过对蛋白石进行不同温度下煅烧处理, 采用溶胶凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 负载到蛋白石表面, 并以甲基橙为目标降解物, 研究不同煅烧温度处理的蛋白石对负载纳米 TiO<sub>2</sub> 结构与性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 蛋白石的预处理

将试验所用的蛋白石页岩放入马弗炉中在

收稿日期: 2016-07-07; 改回日期: 2016-08-29

作者简介: 樊雪敏 (1994-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 白春华 (1978-), 女, 讲师, 博士。E-mail:1445407557@qq.com

300℃下煅烧3h,取出样品,再将其分别浸泡于1mol/L的H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中24h后固液分离,用大量去离子水清洗至中性,放入烘干箱烘干后,晾干备用。

### 1.2 样品的制备

将21 mL去离子水加入3 mL无水乙醇中,磁力搅拌30 min使其充分溶解,将制得的混合液标为A;取3 mL钛酸四丁酯溶于12 mL无水乙醇中,磁力搅拌30 min使其充分溶解,将制得的混合液标为B;在磁力搅拌下,把混合液A缓慢滴入混合液B中,最后形成白色溶胶;将预先处理好的蛋白页岩加入溶胶中,持续搅拌1h,陈化12h,过滤,干燥后,将样品在不同温度下煅烧2h得到TiO<sub>2</sub>/蛋白页岩复合材料。

### 1.3 光催化性能测试

以甲基橙为降解目标,对试验所制备的复合光催化剂进行光催化性能测试。取10 mL浓度为20 mL/L甲基橙溶液,加入0.01 g光催化剂,置于250 W荧光高压汞灯下进行光照,每隔30 min取一次样,离心过滤后,用GC1100型气相色谱仪对滤液进行浓度分析。利用以下公式计算甲基橙溶液的降解率:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中,C<sub>0</sub>为降解前甲基橙溶液的浓度(mg/L),C<sub>t</sub>为降解t时刻时甲基橙溶液的浓度(mg/L)。

### 1.4 催化剂的表征

采用Thermo Nexus670型红外光谱仪研究样品表面官能团和TiO<sub>2</sub>与蛋白页岩之间的结合状态,采用LCT-2B型差热分析天平对样品加热过程中的相变情况进行测定,采用DX-2700型X射线衍射仪(XRD)对样品物相组成进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTA分析

对蛋白页岩在升温速率为15℃/min,升温区间是20-1100℃的条件下进行热重测试,结果见图1。从图1可以看出,在0~100℃阶段,蛋白页岩失重最快,约为4%,其原因是在蛋白页岩中有吸附水的存在,当温度升高到100℃时,达到

水的沸点,使得蛋白页岩中的吸附水蒸发,从而导致重量下降较快;在200~600℃阶段,蛋白页岩的失重逐渐变缓,约为6%,此阶段主要是由于蛋白石中Si-OH的断裂使得化合态水脱除所造成;当温度达到600℃时,随着温度的继续升高,由于化合态水基本全部脱除,所以之后蛋白页岩的热重曲线趋于平缓。

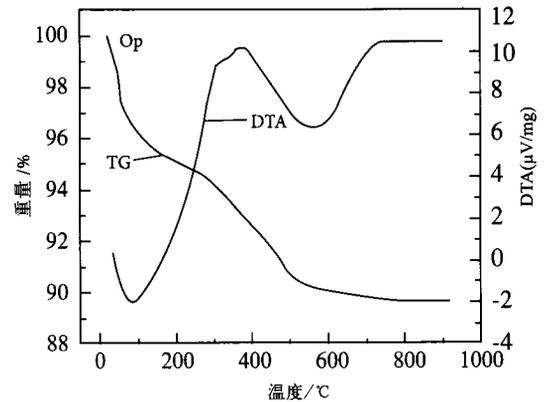


图1 蛋白页岩 TG-DTA 图谱  
Fig.1 TG-DTA patterns of opal shale

### 2.2 XRD 分析

对经过预烧温度为300℃,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>分别处理的蛋白页岩通过负载TiO<sub>2</sub>后,在煅烧温度分别为900℃、800℃和500℃的条件下制得的样品进行XRD测试,结果见图2(为方便起见,将其分别命名为TiO<sub>2</sub>-300-P-Op-900、TiO<sub>2</sub>-300-S-Op-900、TiO<sub>2</sub>-300-P-Op-800、TiO<sub>2</sub>-300-S-Op-800、TiO<sub>2</sub>-300-P-Op-500和TiO<sub>2</sub>-300-S-Op-500,下文类似)。从图2(b)中可以看出,当煅烧温度为500℃时,在2θ=25.2°,37.78°,48.22°,53.92°,55.32°和62.6°处出现明显的锐钛矿型TiO<sub>2</sub>特征峰,不同酸处理对复合材料上TiO<sub>2</sub>的物相没有发生明显改变。当煅烧温度为800℃时,从图2(a)中可以看出,经过H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>处理的蛋白页岩上负载的TiO<sub>2</sub>由锐钛矿型逐渐向金红石型转变,而经过H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理的蛋白页岩上负载的TiO<sub>2</sub>仍然为锐钛矿型;当煅烧温度达到900℃时,由H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理的复合材料上的TiO<sub>2</sub>仍然没有发生晶型转变。说明经过酸处理的蛋白页岩有利于提高其负载的TiO<sub>2</sub>的热稳定性,其中经过H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理的蛋白页岩对其负载的TiO<sub>2</sub>晶型转变的抑制作用更明显。

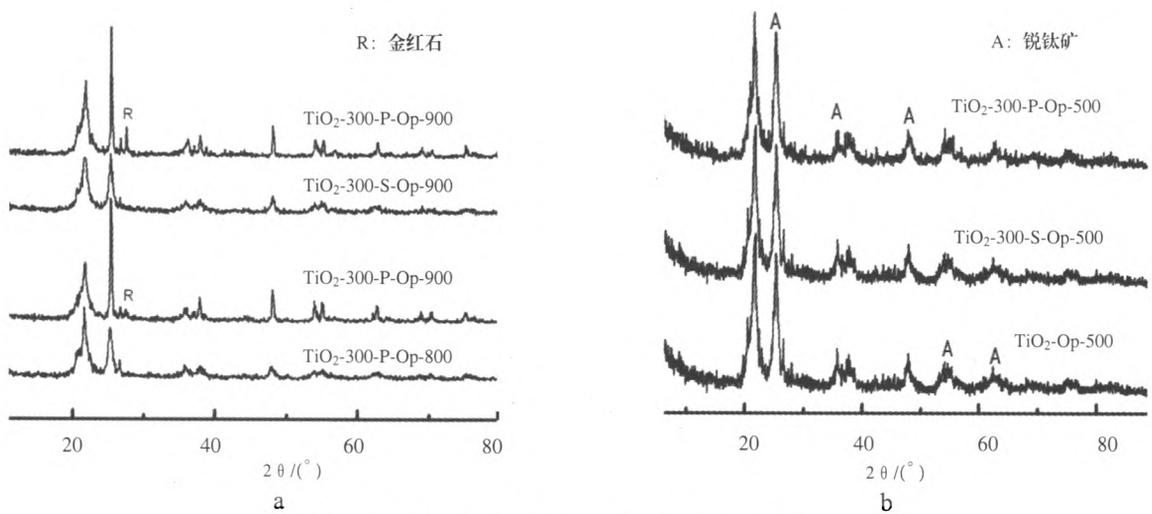


图 2 不同酸处理蛋白石页岩负载 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of different samples

### 2.3 FT-IR 分析

对经过预烧温度为 300 °C，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分别处理的蛋白石页岩通过负载 TiO<sub>2</sub> 后，在煅烧温度为 500 °C 的条件下制得的样品进行红外光谱 (FT-IR) 测试，结果见图 3。3440 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是由催化剂表面羟基和吸附水的吸收引起的，1628 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰是吸附水的 H-O-H 键的弯曲振动，1100 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰较强，是蛋白石页岩的主要构成物质二氧化硅中的 Si-O-Si 键的振动峰，500~800 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰是锐钛矿中 Ti-O-Ti 键的弯曲振动带。但是，并没有出现 Si-O-Ti 键的吸收峰 (940 cm<sup>-1</sup>)，说明载体蛋白石页岩的结构没有遭到破坏，因此，TiO<sub>2</sub> 与蛋白石页岩之间没有发生化学键合，只是以物理包裹的形式相结合。采用不同酸处理的蛋白石页岩负载 TiO<sub>2</sub> 后的红外光谱没有明显变化。

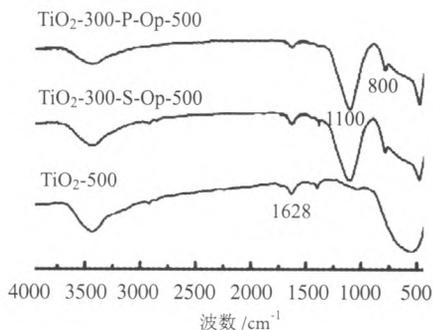


图 3 样品的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR patterns of different samples

### 2.4 复合材料中的 TiO<sub>2</sub> 晶粒尺寸

对经过预烧温度为 300 °C，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分别处理的蛋白石页岩通过负载 TiO<sub>2</sub> 后，在不同煅烧温度下进行晶粒尺寸计算，结果见图 4。从图中可以看出，随着煅烧温度的不断升高，三种样品的晶体尺寸也在逐渐变大，其中没有经过酸处理的样品 (TiO<sub>2</sub>-300-Op) 的晶粒尺寸增大的最快，当煅烧温度达到 800 °C 时，其晶粒尺寸约为 37.6 nm，相比而言，其他两种经过酸处理样品的晶粒尺寸增加的较缓，同样当煅烧温度为 800 °C 时，经硫酸处理的样品 (TiO<sub>2</sub>-300-S-Op) 的晶粒尺寸最小，其原因可能与 TiO<sub>2</sub>-300-S-Op 样品的热稳定性较好，在高温煅烧过程中其表面负载的 TiO<sub>2</sub> 仍然为锐钛矿型有关。已有研究证明，TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸与光催化活性密切相关 [12]，而经过不同方式处理的蛋白石页岩在负载 TiO<sub>2</sub> 后，其晶粒尺寸有明显的差别，说明载体的预处理方式会影响负载 TiO<sub>2</sub> 的表面结构与性能。

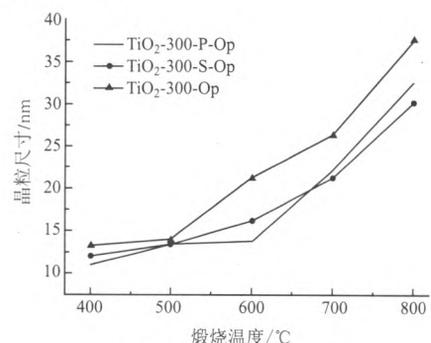


图 4 样品的晶粒尺寸

Fig. 4 Average crystallite sizes

### 2.5 紫外光下 TiO<sub>2</sub>/ 蛋白页岩的光催化性能

经过预烧温度为 300℃, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分别处理的蛋白页岩通过负载 TiO<sub>2</sub> 后, 在煅烧温度为 500℃ 的条件下制备得到样品, 并将该样品在紫外光环境下进行甲基橙降解试验, 结果见图 5。从图 5 中可以看出, 三种光催化剂对甲基橙都具有明显的降解效果, 而经过酸预处理的光催化剂的光催化性能要高于未经过酸预处理的光催化剂的光催化性能, 其中经过 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 预处理的光催化剂的光催化性能最好, 在降解 150 min 后, 甲基橙的降解率达 90%, 其原因可能是: ①经过酸洗的蛋白页岩所含的杂质更少, 并且还可以使蛋白页岩中的部分金属离子溶解, 从而增加 SiO<sub>2</sub> 在其中的比例, 使得比表面积增大, 电负性增强, 与负载的 TiO<sub>2</sub> 结合的更加牢固且其表面 TiO<sub>2</sub> 的分散性也更好; ②经过酸处理的蛋白页岩, 在清洗、干燥后, 仍有少量的 P 和 S 组分残留在蛋白页岩的表面, 在负载 TiO<sub>2</sub> 后, 相当于制备了 P 或 S 掺杂的复合光催化剂, 而 P 或 S 的掺杂在一定程度上提高了光催化活性, 因此经过酸处理的蛋白页岩的光催化性能高于未经过酸预处理的蛋白页岩复合材料的光催化性能, 此外, 因为 Ti<sup>4+</sup> 半径大于 S<sup>6+</sup> 和 P<sup>5+</sup> 的半径, 且 S<sup>6+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 的半径差异大于 P<sup>5+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 的半径, 而张文宝<sup>[13]</sup> 等也发现掺杂离子的半径和电荷与 Ti<sup>4+</sup> 差异过大反而不利于光催化活性的提高, 因此经过 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 预处理的复合材料光催化性能最好。

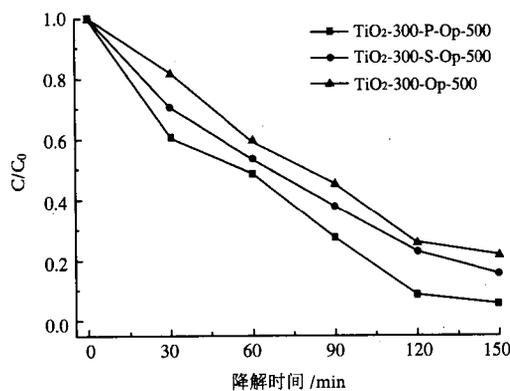


图 5 紫外光下载体不同处理方式对光催化活性的影响

Fig.5 The effect of different treatment methods on photocatalytic activity under UV light

### 2.6 可见光下 TiO<sub>2</sub>/ 蛋白页岩的光催化性能

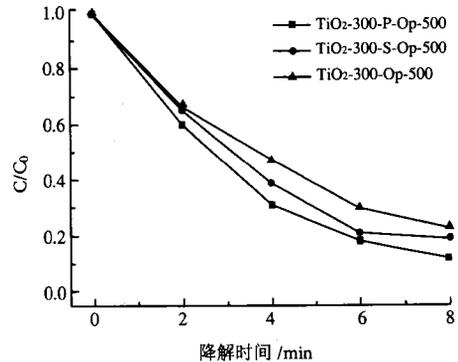


图 6 可见光下载体不同处理方式对光催化活性的影响

Fig.6 The effect of different treatment methods on photocatalytic activity under UV light

经过预烧温度为 300℃, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分别处理的蛋白页岩通过负载 TiO<sub>2</sub> 后, 在煅烧温度为 500℃ 的条件下制备得到样品, 并将该样品在可见光环境下进行甲基橙降解试验, 结果见图 6。从图中可以看出, 三种光催化剂在经过 8 h 的可见光照射下, 对甲基橙的降解率均达到 75% 以上, 说明对蛋白页岩进行负载可以提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性, 而经过 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理的样品在降解 8 h 后, 对甲基橙的降解率可达 84.6%, 表明经过酸处理后可进一步提高光催化剂的光催化活性, 其原因同紫外光下光催化剂降解甲基橙的原因相同。

### 2.7 pH 值对 TiO<sub>2</sub>/ 蛋白页岩光催化活性的影响

经过预烧温度为 300℃, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理的蛋白页岩通过负载 TiO<sub>2</sub> 后, 在煅烧温度为 500℃ 的条件下制备得到样品 (TiO<sub>2</sub>-300-P-Op-500), 并将该样品在紫外光环境下进行不同 pH 值的甲基橙降解试验, 结果见图 7。从图中可以看出, 溶液 pH 值越高, 越有利于光催化剂对甲基橙溶液的降解, 其主要原因是: 光生空穴的氧化能力与二氧化钛的平带电位有关, 而平带电位又与被处理溶液的 pH 值密切相关, pH 值增大导致 TiO<sub>2</sub> 的平带电位上升, 从而影响光催化降解效率。另外, 当溶液 pH 值较高时, TiO<sub>2</sub> 表面带负电荷, 有利于光生空穴向表面迁移, 增加对甲基橙溶液中阳离子的降解效果, 而甲基橙在溶液中主要以阳离子的形式存在, 聂龙辉<sup>[14]</sup> 等的研究也发现, 较高的 pH 值有利于光催化剂对染料的降解。

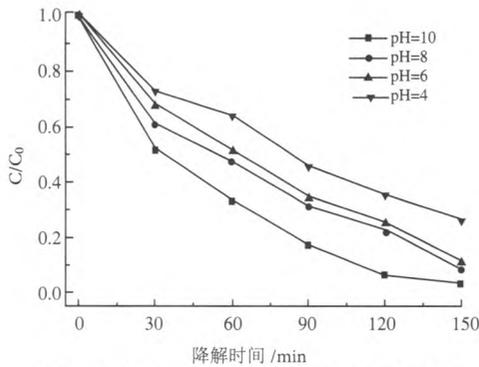


图 7 不同 pH 值对光催化活性的影响

Fig. 7 The effect of pH on photocatalytic activity

### 2.8 无机阴离子对光催化活性的影响

实际废水中含有多种干扰阴离子，而这些阴离子与光催化剂之间的作用会对光催化活性造成影响，图 8 为在紫外光照 60 min 后，模拟实际废水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  五种阴离子对光催化反应体系的影响。从图可以看出，当离子浓度为 0.005 mol/L 时，上述五种阴离子对光催化反应的速率均有所提高，其原因是：浓度较低的阴离子可以对  $\text{TiO}_2$  进行改性，影响了其表面的电荷分布状态，从而有利于对阳离子型染料甲基橙的吸附，使得光催化反应速率提高。其中， $\text{HCO}_3^-$  对光催化反应的促进作用最明显，因为  $\text{HCO}_3^-$  的加入使得溶液 pH 值升高，有利于羟基自由基的生成。但是，随着阴离子浓度的逐渐增加，光催化反应速率反而呈下降趋势，根据 Bing Wang<sup>[15]</sup> 等的研究发现，其原因可能是：过多的阴离子吸附在催化剂表面导致其表面的活性位点发生钝化，抑制了对甲基橙的吸附，从而造成了  $\text{TiO}_2$  蛋白石页岩光催化剂发生了不可逆中毒。

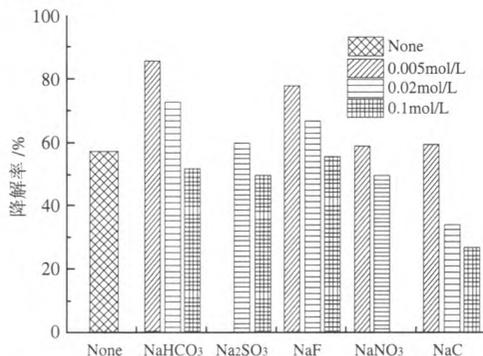


图 8 无机阴离子对光催化反应体系的影响

Fig.8 The effect of inorganic anions on the photocatalytic reaction system

## 3 结论

以钛酸四丁酯为  $\text{TiO}_2$  前驱体，蛋白石页岩为载体，采用溶胶凝胶法制备出  $\text{TiO}_2$  蛋白石页岩光催化复合材料，以甲基橙为目标降解物，研究蛋白石页岩的不同处理方式对复合材料光催化性能的影响。结果显示，经过  $\text{H}_3\text{PO}_4$  处理的样品的光催化性能最好，在紫外光照射下，加入量为 0.01g 时，光催化 150 min 后对浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液的降解率达 90%；在可见光照射下，光催化 8 h 后对浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液的降解率可达 84.6%；溶液 pH 值增大，光催化活性增高，在离子浓度为 0.005 mol/L 时， $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  五种阴离子对光催化反应的速率均有所提高，其中， $\text{HCO}_3^-$  对光催化反应的促进作用最明显，随着阴离子浓度的逐渐增加，光催化反应速率逐渐下降，对拓展二氧化钛在环境领域的应用具有现实意义。

### 参考文献：

- [1] 崔玉民, 王洪涛.  $\text{TiO}_2$  光催化技术在污水处理领域中应用 [J]. 水处理技术, 2009, 35 (4): 9-12.
- [2] 尹晓敏, 程永清. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂在废水处理中的应用研究 [J]. 纳米材料与应用, 2005, 2 (3): 10-14.
- [3] 张鹏会, 王九思, 韩迪.  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机污染物研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2009, 38(7): 51-54.
- [4] 李霞, 胡钦海, 陈菊芬, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  硅藻土光催化降解废水中二甲胺 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(8): 3073-3078.
- [5] 周天亮, 宋绵新, 敬晓峰, 等.  $\text{TiO}_2$  沸石光催化性能的研究 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1270-1275.
- [6] 姜三营, 许红亮, 李勇辉, 等. 高岭土 / 纳米  $\text{TiO}_2$  复合光催化材料制备及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(11): 2322-2327.
- [7] 吴俊, 王爱军, 陈胜利, 等.  $\text{TiO}_2$  反蛋白石结构膜材料改性及其光催化活性研究 [J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 283-286.
- [8] C. Chaika, J. Dvorkin, Porosity reduction during diagenesis of diatomaceous rocks [J]. AAPG bulletin, 84(2000): 1173-1184.

- [9] 吕军, 黄海, 张明德, 等. 蛋白石在聚合物领域中的应用发展及发展前景 [J]. 云南大学学报自然科学版, 2005, 27 (5A): 400-403.
- [10] 李兴隆, 赵小峰, 张嘉亮. 新型吸附材料蛋白页岩脱色试验研究 [J]. 北方环境, 2004, 29 (1): 37-38.
- [11] M. O.Regan, K. Moran, C.D.P. Baxter, J. Cartwright, C. Vogt, M. KoLLING, Towards ground truthing exploration in the central Arctic Ocean: a Cenozoic compaction history from the Lomonosov Ridge [J]. Basin. Res. 22 (2010): 215-235.
- [12] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与供氧催化活性的关系 [J]. 催化学报, 1998, 19 (3): 229-233.
- [13] 张文宝, 崔玉民, 王洪涛, 等. 金属离子掺杂对TiO<sub>2</sub>光催化活性的影响综述 [J]. 稀土, 2008, 29 (5): 80-84.
- [14] 聂龙辉, 黄征青, 徐洪涛, 等. Ag@AgBr光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能 [J]. 催化学报, 2012, 33 (7): 1209-1216.
- [15] Bing Wang, Chuang Li, Wei Wang, Jin Zhang, Hao Cui, Jianping Zhai, Qin Li. Facile synthesis of Pt-Polypyrrole modified hollow TiO<sub>2</sub> composites and their photocatalytic application [J], Mater, 5 (2013): 1877-1885.

## Influence of Opal Shale surface Treatment on the Structure and Properties of TiO<sub>2</sub> Loaded on Opal Shale

Fan Xuemin, Bai Chunhua, Li Guanghui, Xu Zhiyong

(Mining Research Institute, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia, China;)

**Abstract:** The TiO<sub>2</sub> opal shale photocatalytic composites were prepared by sol-gel method with opal shale as the carrier and tetrabutyl titanate as the titanium source. The samples have been characterized by TG-DTA, XRD and FT-IR. The photocatalytic activity of the samples was studied using degradation of methyl orange. The results showed that after acid treatment the opal shale was conducive to improve the thermal stability of the loaded TiO<sub>2</sub>, and among the acids the inhibitory effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treated opal shale on the crystal change of the loaded TiO<sub>2</sub> was more obvious, and the loaded TiO<sub>2</sub> was not chemically bonded with opal shale, but bonded only by physical coating. After loading TiO<sub>2</sub> on opal shale treated by different processing methods, there was obvious difference in the crystal grain size. In this experiment, the photocatalytic performance of the sample treated by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was the best. Under UV irradiation, with the photocatalyst dosage of 0.01 g, photocatalysis time of 180 min, the removal rate of methyl orange solution with the concentration of 20 mg/L was 90%. Under visible light irradiation, with the photocatalysis time of 8h, the removal rate of methyl orange solution with the concentration of 20 mg/L was 84.6%. With increasing pH of the solution the photocatalytic activity increased, and the addition of inorganic anions was beneficial to the improvement of the photocatalytic reaction rate, but too many anions could produce a negative effect.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; Opal shale; Photocatalysis; Methyl orange

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告