

Fe₃O₄/TiO₂ 复合物的制备

常凯凯¹, 周红刚², 李桃¹, 杨鹏杰¹, 汤燕娜^{1*}

(1. 绍兴文理学院化学化工学院, 浙江绍兴 312000; 2. 绍兴铜都铜材有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要 [目的]以钛铁矿为原料,制备包覆性 Fe₃O₄/TiO₂ 磁性光催化剂。[方法]研究不同温度、反应时间、钛铁矿颗粒大小、是否冷凝回流等条件下钛铁矿的溶解情况以及 TiO₂、Fe₃O₄/TiO₂ 的产率和催化效果,并采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等对催化剂产物进行表征,且验证催化剂的磁性能。[结果]该方法可以制备出磁性良好、包覆效果好、较纯净的 Fe₃O₄/TiO₂ 包覆性光催化材料。[结论]制备出的 Fe₃O₄/TiO₂ 复合物保持了 Fe₃O₄ 的磁性,是一种性能优良的包覆性光催化材料。

关键词 钛铁矿; TiO₂; Fe₃O₄/TiO₂

中图分类号 S181; TB331 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)36-0118-04

Preparation of Fe₃O₄/TiO₂ Composites

CHANG Kai-kai¹, ZHOU Hong-gang², LI Tao¹, TANG Yan-na^{1*} et al (1. School of Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000; 2. Shaoxing Tong Du Copper Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312000)

Abstract [Objective] With ilmenite as raw materials, preparation of coated magnetic Fe₃O₄/TiO₂ light catalyst was studied. [Method] The dissolution of ilmenite TiO₂, the yield of Fe₃O₄/TiO₂ and catalytic effect were studied in different temperature, reaction time, titanium iron ore particle size and the condenser conditions. Using the X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectrum (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), material product was characterized and magnetic performance of catalyst was verified. [Result] The study showed that the method could prepare Fe₃O₄/TiO₂ coating photocatalytic materials which had good magnetism and good coating effect. [Conclusion] Fe₃O₄/TiO₂ composites maintained the Fe₃O₄ magnetic, and was a kind of high performance coating photocatalytic materials.

Key words Ilmenite; TiO₂; Fe₃O₄/TiO₂

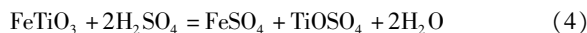
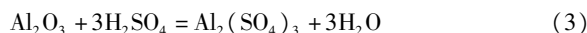
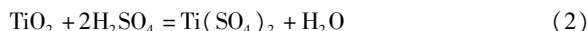
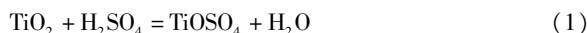
近年来,随着人们物质生活水平的提高,新兴产业的不断发展,有机类产品不断增多。浙江省轻工业发达,特别是印染企业的发展,染料种类不断增多。如何处理有机类印染废水成为省内乃至国家研究的重要课题之一。传统的生物池法耗时长、成本高,寻找一种新型无污染材料成为研究的重要方面。

TiO₂ 是一种安全、稳定、无污染的新型环保材料,由于其优良的物理化学性质,在工业和生活中均有较好的应用。光能够激发二氧化钛半导体中的电子,将电子从价带激发到导带生成光生电子,而价带中产生对应的光生空穴,电子和空穴分别扩散到半导体表面^[1],在表面与不同反应对象进行反应。但 TiO₂ 表面光生电子与空穴的复合机会较大^[2-4],TiO₂ 有很强的亲水性,且超细 TiO₂ 容易团聚。在光催化反应结束后无法有效回收,因此寻找一种合适的载体,降低 TiO₂ 的孔径分布,能够有效回收利用,具有重要意义。目前常用的载体有 SiO₂^[5]、分子筛、有机玻璃、碳纳米材料等,但均需要外加设备才能有效除去光催化剂^[6]。Fe₃O₄ 又称磁性氧化铁,因其具有较强的磁性以及较强的吸附效果,而被广泛应用于生物、制药、污水处理等方面。利用比重较大的 Fe₃O₄ 做 TiO₂ 的磁核,不仅可利用其磁性实现多次利用,而且降低了 TiO₂ 的亲水性,防止其团聚。笔者以钛铁矿为原料,制备包覆性 Fe₃O₄/TiO₂ 磁性光催化剂。

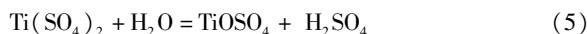
1 材料与与方法

1.1 试验原理 钛铁矿中主要含有 TiO₂、Al₂O₃、FeTiO₃ 等成分,TiO₂ 是一个非常稳定的氧化物,不溶于水、弱无机酸和

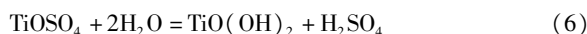
有机酸,化学性质非常稳定,但在高温条件下,浓硫酸可以与 TiO₂ 缓慢反应^[7]:



硫酸钛水解后也可以产生硫酸氧钛:



硫酸氧钛进行水解生成偏钛酸:



偏钛酸分解生成二氧化钛:



1.2 试剂与仪器 98% 浓硫酸(AR)、28% 氨水(AR)、过氧化氢(AR)、还原铁粉(AR)等。

DF-101Z 集热式加热磁力搅拌器;日本 JEM-1011 电子投射显微镜(TEM);英国牛津(OXFORD)X-act 扫描电子显微镜带能谱(SEM),日本电子(JEOL),JSM-6360LV;Empyrean X-射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科;Empyrean 比表面积和孔隙度分析仪(BET),美国 Micromeritics 公司;杭州卓驰 QSXL-1216 气氛保护箱式炉等。

1.3 试验方法 取 10 g 钛铁矿粉末和 15 mL 浓硫酸(27.6 g),加入到圆底烧瓶中混合均匀。控制适宜的温度油浴加热,反应一定时间,停止反应冷却至室温后,加入一定量的浸取液进行水解,过滤;将残渣烘干、称量;在过滤液中加入适量的还原剂铁粉,待溶液变为紫红色,快速过滤;滤液以适宜的速度通入 N₂ 约 15 min,封闭条件下低温冷藏析出硫酸亚铁,过滤称量。在 250 mL 烧杯中加入 2.5 mL 氨水,加热至 90 °C,调节 pH 至 11 左右后,在 1 000 r/min 下加入 1/5

作者简介 常凯凯(1994-),男,山西平遥人,本科生,专业:化学。* 通讯作者,本科生,专业:化学。

收稿日期 2016-09-14

的钛液,液体由紫红变成白色浊液,加热搅拌 10 min,加水稀释到 400 mL,再加入 25 mL 钛液,调 pH 至 2~3,反应一段时间后加入 7.2 mL 氨水,待溶液由偏蓝色变为白色乳浊液,停止加热,静置冷却。

倒出上清液,将固体产物在 3 000 r/min 下离心 15 min,倒出上清液,用 50 °C 温水洗涤 3 次,离心分离。80 °C 烘箱烘干,在 600 °C 的马弗炉中灼烧 2 h,称量。

调节上清液 pH,待完全沉淀后,滴加少量 H_2O_2 至颜色变为红棕色,静置,抽滤。洗涤滤渣数次,烘干。用扫描电子显微镜带能谱(SEM)测定固体中 Fe 含量。固体加入过量稀硫酸中,用氨水调节 pH 至中性,持续通入 N_2 ,钛液中析出的硫酸亚铁以 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1.0:1.8$ 加入溶液中,调节 pH 为 10~11。同时加入 0.5 g 柠檬酸表面活性剂,在 1 000 r/min 下继续搅拌 1 h,磁性分离。用冷水洗涤数次,至 pH 中性,磁性分离,80 °C 真空烘干。

将上述磁性物质中倒入 10 mL 无水乙醇,超声分离 10 min,制备为磁流体。用热水稀释至 40 mL,并持续加热磁流体,待温度上升至 90 °C 后,滴加上述钛液的 1/5,过程中不断用氨水调节 pH,使 pH 保持在 4~5,持续煮沸 10~15 min。待液体颜色变为咖啡色后,停止加热。静置冷却,磁性分离。将固体洗涤 3~4 次,保留上清液。将固体烘干后,放入高温马弗炉下灼烧 2 h,干燥保存,制得包覆性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物材料。

2 结果与分析

2.1 不同条件对钛铁矿酸解的影响

在颗粒度为 80 目,采用超声分离,温度 200 °C 反应 12 h,且不设置冷凝回流的条件下,残渣质量最少, TiO_2 产率最高。这是由于颗粒度越小,超声分散越均匀,与浓硫酸的接触面积越大,在同样反应条件下,反应程度越高。在回流条件下,虽然能够防止酸雾挥发,保持反应物的浓度,但冷凝回流条件下,被酸雾带走的水分也回到反应体系,在较高的温度下, TiO^{2+} 遇水易水解,变为偏钛酸沉淀,以固体的形式停留在残渣中,降低了 TiO_2 的产率。且由于水的挥发,硫酸的浓度降低不明显。

浸取液是影响钛液质量的关键因素。由于反应物中硫酸剩余量多,如果用水做浸取液,温度会瞬间升高至 Ti^{4+} 水解为偏钛酸的温度,降低产量,影响钛液质量。该试验选择 10% 的稀硫酸做浸取液,使温度升高程度降低。试验发现,用稀硫酸做浸取液,浸取物中灰白色的物质变少。

2.1.2 不同条件对 TiO^{2+} 水解的影响。

由于钛铁矿浸取液中加入少量的还原铁粉,除使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 外,还使 Ti^{4+} 还原为紫红色的 Ti^{3+} ,所以在水解过程中要有充足的氧气使 Ti^{3+} 氧化。研究发现,钛液水解时将全部钛液加入沸水中,由于沸水中无过多的氧气,无法使 Ti^{3+} 及时氧化为 Ti^{4+} ,导致无法水解为 H_2TiO_4 。若使用窄口容器作为反应容器,钛液无法与空气大面积接触,也无法使钛液水解。故应使用敞口容器进行水解。用 50 °C 左右的水清洗,将产品表面的杂质铁离子清洗完全,提高产品纯度^[8]。

TiO^{2+} 水解时需要预先将 1/5 体积的钛液慢慢加入沸水,制备出品核。研究表明,水解时间是影响水解的重要因素。选取一份质量较高的紫红色钛液在不同条件下水解,结果见图 1。由图 1 可知,随着水解时间的增加,水解质量增加。当时间达 3 h 时水解几乎达到饱和。

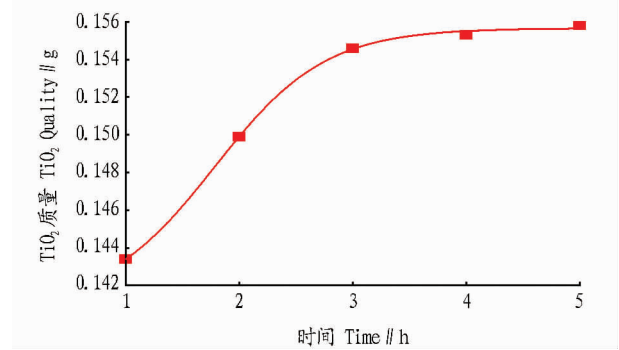


图 1 水解时间对 TiO_2 质量的影响

Fig. 1 Effect of Hydrolytic time on the quality of TiO_2

2.1.3 不同条件对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物制备的影响。

研究表明,pH 低于 4, Fe_3O_4 易被酸解,水解溶液瞬间变为黄色;pH 大于 6,原钛液中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 易变为絮状沉淀,且吸附水中的 Ti^{3+} 以及 Fe_3O_4 溶液瞬间澄清。故用钛铁矿制备包覆性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 时应控制 pH 在 4~5。

制备 Fe_3O_4 需加入一定的表面活性剂,且需要超声分离,除防止 Fe_3O_4 团聚外,在制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物时也可以使钛氧离子吸附在 Fe_3O_4 表面。制备 Fe_3O_4 时 pH 为 11 左右,加入柠檬酸后发生中和反应,柠檬酸根离子被吸附在 Fe_3O_4 表面。氧钛离子带正电,易被柠檬酸根吸附^[9](图 2)。在 90 °C 高温下氧钛离子水解,高温煅烧,得到包覆性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 结构。

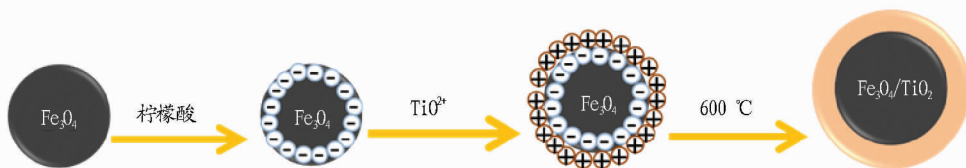


图 2 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的示意

Fig. 2 Illustrates of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ synthesis

2.2 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的表征

2.2.1 XRD 图。

XRD 衍射峰的强度、形状和峰的位置反映

了晶体的结晶度,不同样品的 XRD 分析见图 3。由图 3 可知, TiO_2 的 XRD 和锐钛矿的 XRD 非常类似,属于锐钛矿。

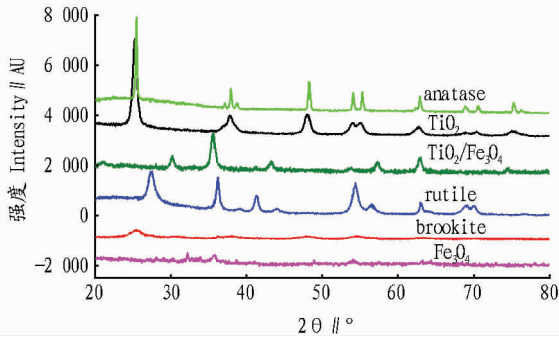


图3 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的 XRD 表征结果

Fig. 3 XRD characterization results of Fe_3O_4 , TiO_2 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites

在 Fe_3O_4 的 XRD 图中,无明显的衍射尖峰,表明 Fe_3O_4 属于非晶态结构。对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的 XRD 图,主要衍射峰的位置也与锐钛矿一致,表明在复合物中, TiO_2 主要以锐钛矿存在^[10]。

2.2.2 比表面积与孔径分布。 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的 N_2 吸附-脱附等温线以及相对应的孔径分布见图4。根据相关的理论和公式计算, Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的平均孔径为 24.852、34.053、38.040 nm; Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的主要孔体积是介孔。 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的比表面积分别是 93.58、70.76、116.12 m^2/g 。

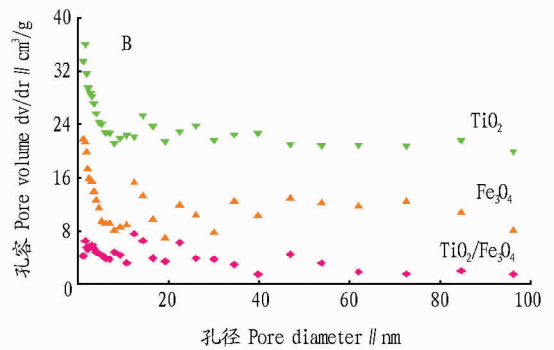
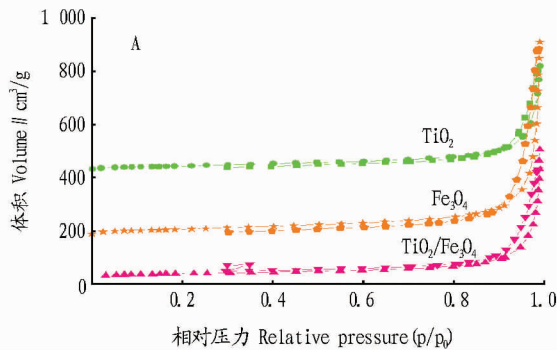


图4 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的比表面积(A)和 Fe_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的孔径分布(B)

Fig. 4 Specific surface area of Fe_3O_4 , TiO_2 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites (A), pore size distribution of Fe_3O_4 , TiO_2 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites (B)

2.2.3 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的磁性。 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的磁化曲线见图5。由图5可知, Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的比饱和磁化强度分别为 $\sigma_s = 36.23 \text{ emu/g}$ (矫顽力为 $\pm 18.92 \text{ kOe}$) 及 $\sigma_s = 31.46 \text{ emu/g}$ (矫顽力为 $\pm 15.88 \text{ kOe}$)。说明 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物有很好的磁性。 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物可以很容易地通过磁分离方法进行分离回收,这对 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物去除大面积环境污染物有很好的利用效果^[11]。

峰,表明表面—OH基的存在。1600和2300 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于残留的 H_2O 和材料表面吸附 CO_2 的伸缩振动。另外,570 cm^{-1} 处是 Fe—O 的特征峰,在890 cm^{-1} 的吸收峰属于 Ti—O 之间的伸缩振动,在495 cm^{-1} 的吸收峰属于 Ti—O—Ti 之间的变形振动。表明 Fe_3O_4 与 TiO_2 很好地复合在一起^[12]。

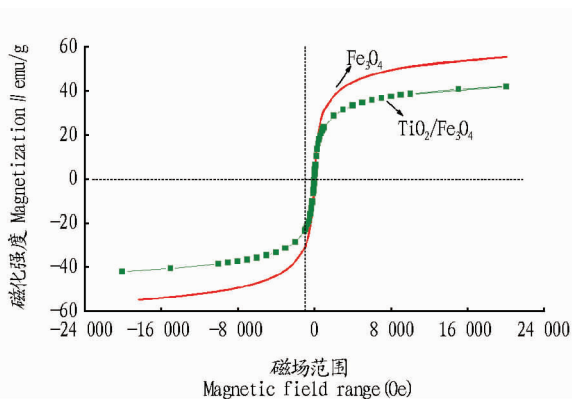


图5 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的磁化曲线

Fig. 5 Magnetization curve of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

2.2.4 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 红外比较。 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的 FTIR 见图6。由图6可知,在3500 cm^{-1} 处出现宽

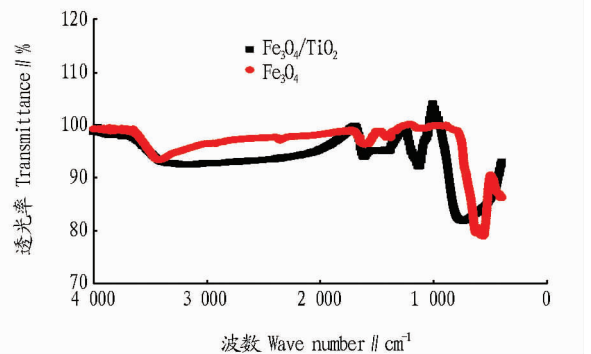


图6 Fe_3O_4 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectrum of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

2.2.5 固体物质的透射电镜照片。由图7可知, Fe_3O_4 作为有效的磁核, TiO_2 有效地包覆在 Fe_3O_4 表面。中间核为 Fe_3O_4 , 包覆物为 TiO_2 。图中有些颜色较深,原因可能是超声时间短, Fe_3O_4 未能有效分离,有团聚现象。但绝大多数复合物包覆效果良好,形成了有效的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 包覆性复合物。

由图8可知, TiO_2 微粒颗粒度小,颗粒大小均匀。但由

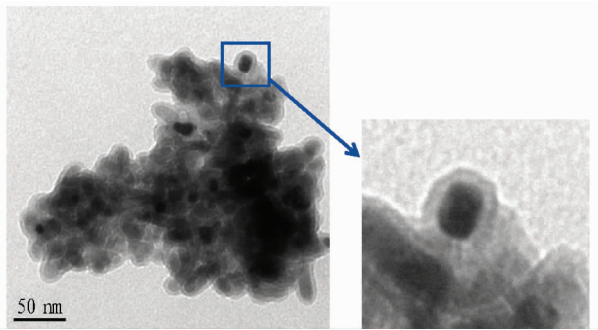
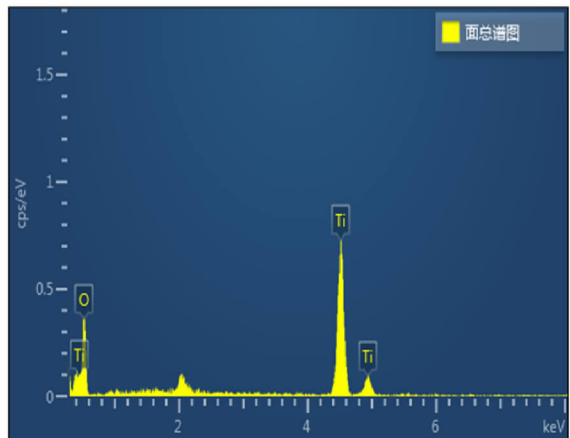
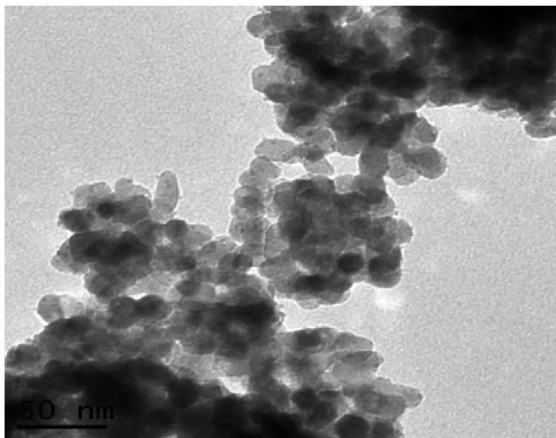
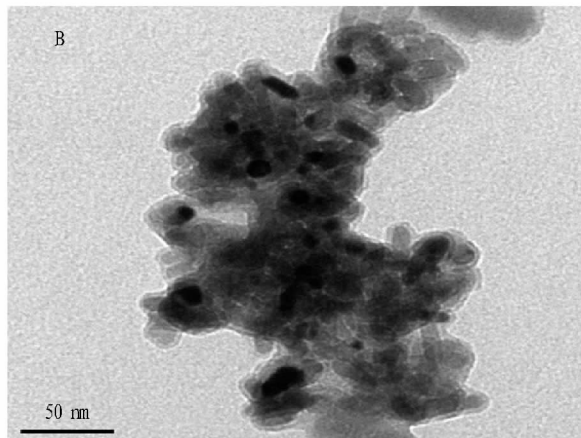
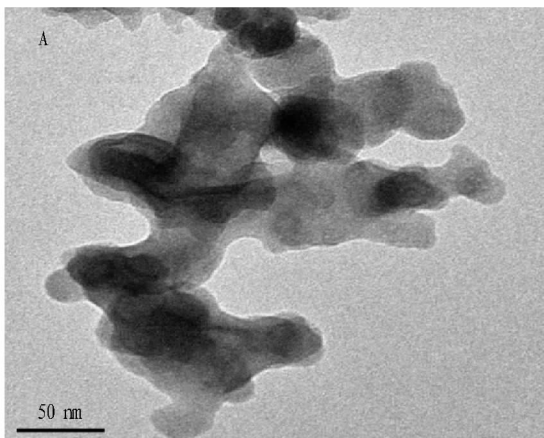
图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的透射电子显微镜照片Fig. 7 Transmission electron microscopy (TEM) photos of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 图 8 TiO_2 的透射电子显微镜照片(A)和合成 TiO_2 的 EDS 能谱(B)Fig. 8 The TiO_2 projection electron microscope photos(A) and EDS spectrum of compound TiO_2 (B)

图 9 400 °C 灼烧透射电镜图片(A)和 600 °C 灼烧透射电镜图片(B)

Fig. 9 400 °C burning projection electron microscope images(A) and 600 °C burning projection electron microscope images(B)

光子与空穴结合的可能性,提高了其光催化效果。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物保持了 Fe_3O_4 原有的磁性,提供了新型回收型材料的可能性。

参考文献

- [1] 赵伟,陈美,沈毅. 金属离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响研究[J]. 化学试剂, 2009, 31(6): 431-434.
- [2] 沈文浩,刘天龙,李翠翠,等. TiO_2 胶体光催化降解罗丹明 B 染料[J]. 环境工程学报, 2012, 6(6): 1863-1870.
- [3] LI Z D, WANG H L, WEI X N, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ core-shell microspheres supported by

于 TiO_2 表面亲水性较强,有一定的团聚现象^[13]。合成的 TiO_2 纯度较高,质量较好。原因是在离心后用热水进行洗涤,将表面的 Fe^{2+} 及 SO_4^{2-} 洗净^[14]。

由图 9 可知,400 °C 灼烧后虽然有包覆结构,但由于温度极低, TiO_2 的结晶水无法脱除, TiO_2 仍以偏钛酸的形式存在,且由于偏钛酸的黏性,纳米颗粒间无法正常分离。由图 9B 可知,颗粒之间已经明显分离,且有较明显的包覆结构但仍有团聚现象。

3 小结

该研究结果表明,利用钛铁矿可以制备出较纯净的锐钛型 TiO_2 , 并利用 Fe_3O_4 做磁芯,制备出的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物可以明显降低 TiO_2 的空穴,从理论上降低了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 中

silica aerogels from industrial fly ash[J]. Journal of alloys & compounds, 2015, 659: 240-247.

- [4] 高春华,黄新友. 纳米 TiO_2 光催化在医学上的应用[J]. 新材料产业, 2003(7): 68-71.
- [5] CHI Y, YUAN Q, LI Y, et al. Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ -Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of hazardous materials, 2013, 262(22): 404-411.
- [6] 赵冉,马宏瑞,吕向菲,等. 包覆性 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化剂的合成及光催化性能研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(11): 1554-1558.

(下转第 125 页)

较大,从而整体提高了其贡献度。另一方面,近年来池州市积极执行国家及安徽省出台的转变经济增长方式、大力发展低碳经济和绿色环保城市等有关政策,加大调整池州市主城区工业产业结构,积极发展战略性新兴产业、现代服务业等低碳产业,大力推行节能减排政策,促使第二产业产值与土地利用碳排放量增长呈负相关关系。

(3) 鉴于上述结论,笔者提出以下政策建议:①进一步确立“发展低碳城市”和“建设生态池州”的发展理念,继续对现有产业结构进行调整,大力发展绿色低碳产业。②大力发展低碳经济、循环经济,继续推进节能减排和资源综合利用。③充分发挥第三轮土地利用总体规划的“龙头”作用,严格控制城镇建设用地规模,降低建设用地碳排放。④大力推进生态文明建设,确保全市林地、牧草地面积稳中有增,努力增加碳汇。

参考文献

- [1] 中国城市低碳经济网. 威胁人类生存的十大环境问题[EB/OL]. (2013-01-14) [2016-09-05]. http://www.cusdn.org.cn/news_detail.php?id=240835.
- [2] 石洪听. 四川省广元市土地利用变化的碳排放效应研究: 基于 STIRPAT 模型[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
- [3] 郑欣, 程久苗, 郑硕. 基于土地利用结构变化的芜湖市碳排放及其影响因素研究[J]. 水土保持研究, 2012, 19(3): 259-262.
- [4] 张勇, 张乐勤, 包婷婷. 安徽省城市化进程中的碳排放影响因素研究[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(4): 512-517.
- [5] CANADELL J G. Land use effects on terrestrial carbon sources and sinks[J]. Science in China: Series C, 2002, 45(S1): 1-9.
- [6] LAL R. Soil carbon dynamics in cropland and rangeland[J]. Environmental pollution, 2002, 116(3): 353-362.
- [7] CAMPBELL C A, ZENTNER R P, LIANG B C, et al. Organic C accumulation in soil over 30 years in semiarid southwestern Saskatchewan: Effect of crop rotations and fertilizers[J]. Canadian journal of soil science, 2000, 80(1): 179-192.
- [8] 杜官印. 建设用地对碳排放的影响关系研究[J]. 中国土地科学, 2010, 24(5): 32-36.
- [9] 赖力. 中国土地利用的碳排放效应研究[D]. 南京: 南京大学, 2010.
- [10] 蓝家程, 傅瓦利, 袁波, 等. 重庆市不同土地利用碳排放及碳足迹分析[J]. 水土保持学报, 2012, 26(1): 146-150.
- [11] 张兰, 刘友兆, 郑华伟. 江苏省土地承载碳排放及其脱钩效应分析[J]. 资源科学, 2012, 34(6): 1108-1118.
- [12] 孙贤斌. 安徽省会经济圈土地利用变化的碳排放效益[J]. 自然资源学报, 2012, 27(3): 394-401.
- [13] LIDDLE B, LUNG S. Age-structure, urbanization, and climate change in developed countries: Revisiting STIRPAT for disaggregated population and

consumption-related environmental impacts[J]. Population & environment, 2010, 31(5): 317-343.

- [14] MARTÍNEZ-ZARZOSO I, MARUOTTI A. The impact of urbanization on CO₂ emissions: Evidence from developing countries[J]. Ecological economics, 2011, 70: 1344-1353.
- [15] 王建增. 碳排放增长的驱动因素: 城市化与经济发展[J]. 统计与决策, 2012(6): 139-140.
- [16] 王亚菲. 城市化对资源消耗和污染排放的影响分析[J]. 城市发展研究, 2011, 18(3): 53-57.
- [17] 池州市统计局. 池州统计年鉴: 2001-2011[M]. 池州: 安徽省快马印务有限公司, 2002-2011.
- [18] CAI Z C, KANG G D, TSURUTA H, et al. Estimate of CH₄ emissions from year-round flooded rice field during rice growing season in China[J]. Pedosphere, 2005, 15(1): 66-71.
- [19] 李颖, 黄贤金, 甄峰. 江苏省区域不同土地利用方式的碳排放效应分析[J]. 农业工程学报, 2008, 24(S2): 102-107.
- [20] 孙贤斌, 傅先兰, 倪建华, 等. 安徽省会经济圈碳排放强度与生态补偿研究[J]. 地域研究与开发, 2012, 31(1): 135-138.
- [21] 方精云, 郭兆迪, 朴世龙, 等. 1981~2000年中国陆地植被碳汇的估算[J]. 中国科学(D辑), 2007, 37(6): 804-812.
- [22] 何勇, 姜允迪, 丹利, 等. 中国气候、陆地生态系统碳循环研究[M]. 北京: 气象出版社, 2006.
- [23] 苏雅丽, 张艳芳. 陕西省土地利用变化的碳排放效益研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1): 152-156.
- [24] 游和远, 吴次芳. 土地利用的碳排放效率及其低碳优化: 基于能源消耗的视角[J]. 自然资源学报, 2010, 25(11): 1875-1886.
- [25] 肖红艳, 袁兴中, 李波, 等. 土地利用变化碳排放效应研究: 以重庆市为例[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2012, 29(1): 38-42.
- [26] CHERTOW M R. The IPAT equation and its variants: Changing views of technology and environmental impact[J]. Journal of industrial ecology, 2000, 4(4): 13-29.
- [27] YORK R, ROSA E A, DIETZ T. A rift in modernity? Assessing the anthropogenic sources of global climate change with the STIRPAT model[J]. International journal of sociology and social policy, 2003, 23(10): 31-51.
- [28] 宋晓晖, 张裕芬, 汪艺梅, 等. 基于 IPAT 扩展模型分析人口因素对碳排放的影响[J]. 环境科学研究, 2012, 25(1): 109-115.
- [29] 张乐勤, 李荣富, 陈素平, 等. 安徽省 1995 年—2009 年能源消费碳排放驱动因子分析及趋势预测: 基于 STIRPAT 模型[J]. 资源科学, 2012, 34(2): 316-327.
- [30] 卢娜, 曲福田, 冯淑怡, 等. 基于 STIRPAT 模型的能源消费碳足迹变化及影响因素: 以江苏省苏锡常地区为例[J]. 自然资源学报, 2011, 26(5): 814-824.
- [31] 张乐勤, 陈素平, 王文琴, 等. 基于 STIRPAT 模型的安徽省池州市建设用地扩展驱动因子测度[J]. 地理科学进展, 2012, 31(9): 1235-1242.
- [32] 李春华, 李宁, 石岳. 基于 STIRPAT 模型的长沙市耕地面积变化驱动因素分析[J]. 中国农学通报, 2010, 26(3): 258-263.
- [33] 丁唯佳, 吴先华, 孙宁, 等. 基于 STIRPAT 模型的我国制造业碳排放影响因素研究[J]. 数理统计与管理, 2012, 31(3): 499-506.

(上接第 121 页)

- [7] 郭靖. 低温还原钛铁矿及分离钛铁技术的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2013: 1-51.
- [8] 向斌. 硫酸氧钛的水解动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011: 1-56.
- [9] XIN T J, MA M L, ZHANG H P, et al. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂ core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts[J]. Applied surface science, 2014, 288: 51-59.
- [10] LIU P B, HUANG Y, YANG Y W, et al. Sandwich structures of graphene @Fe₃O₄@PANI decorated with TiO₂ nanosheets for enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 662: 63-68.

- [11] TAN L C, ZHANG X F, LIU Q, et al. Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium(VI)[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2015, 469: 279-286.
- [12] YUAN Q, LI N, GENG W C, et al. Preparation of magnetically recoverable Fe₃O₄@SiO₂@meso-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic ability[J]. Materials research bulletin, 2012, 47(9): 2396-2402.
- [13] 张淑敏, 李巧玲, 安长胜, 等. 三维花状纳米 TiO₂ 的制备及光催化性能研究[J]. 化学试剂, 2014, 36(3): 243-247.
- [14] 高万寿, 黄贤丹, 赵月红, 等. 双模板作用下 3DOM ZnO/ZnO₂-TiO₂(P123) 的制备及表征[J]. 化学试剂, 2013, 35(8): 741-745.