

清水泥紫砂矿料工艺矿物学研究及其烧成品微观结构研究

杨稼境¹, 陈海燕², 蒋美平², 周逸³, 邱法敏⁴, 李珍⁵, 丁德芳⁵

1. 景德镇陶瓷大学 设计艺术学院, 江西 景德镇 333403;
2. 宜兴市蜀都文化创意发展有限公司, 江苏 宜兴 214221;
3. 宜兴市丁蜀镇壶徒爱紫砂艺术馆, 江苏 宜兴 214221;
4. 宜兴市蜀景苑紫砂文化有限公司, 江苏 宜兴 214221;
5. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0128-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.015

摘要 中国宜兴拥有独特的紫砂泥矿产资源, 但是对宜兴紫砂矿料及其烧成品的科学系统研究还鲜少报道, 不利于对紫砂矿产的保护和利用。宜兴清水泥被作为经典代表来研究, 采用 XRD、XRF、SEM、压汞计和 EDS 方法, 分析了其成分和烧成品的微观形貌。结果表明, 清水泥紫砂矿料样品主要由 57.0% 石英、12.3% 赤铁矿、14.3% 高岭石、13.0% 伊利石以及 3.4% 蒙脱石组成, 其烧成样品的微观结构显示出大量的多级次孔道结构。该种微观形貌的形成是由紫砂烧结过程中的液相量不足以及液相中含有大量的铁离子共同所致。紫砂陶瓷孔道的形成研究为宜兴紫砂矿产资源在多孔陶瓷材料领域的应用指出了方向。

关键词 宜兴; 紫砂; 清水泥; 矿物; 微观结构

1 引言

中国宜兴有“陶都”美称, 拥有全世界独特的黏土矿产资源——宜兴紫砂泥。宜兴紫砂黏土矿属内陆湖泊及滨海湖沼相沉积矿床通过外生沉积成矿, 泥料经烧结得到的紫砂器, 已经成为人们茶具的首选^[1-2]。前人研究主要集中在紫砂器的艺术价值上^[3-5], 而对紫砂陶器或紫砂矿料的科学性研究较少。虽然, 已有研究者指出, 紫砂器之所以成为酿茶的首选器具, 得益于紫砂陶的多重孔道结构, 这种孔道结构能够实现透气不透水的功能^[6-7], 但是, 对紫砂孔道结构与紫砂矿料物相组成的内在联系研究则非常少, 且对该种多孔陶瓷的孔道结构研究和应用研究更是鲜少报道。宜兴

紫砂黏土矿产不仅在茶具上展示了独特性, 更重要的是, 它有望用于制备多孔陶瓷材料, 实现更多功能化应用。

宜兴紫砂泥种类较多, 但主要分为紫泥、红泥、绿泥三大类^[8]。清水泥是紫泥泥料中的一个泛称, 指的是不掺其他任何矿料和色素, 直接粉碎加工后加水和泥, 经手工制得的紫泥类泥料^[9-11]。为了系统科学研究宜兴紫砂矿料的成分及其烧成品的微观结构, 以达到合理保护紫砂矿料, 发掘紫砂矿料的高附加值用途, 本文以宜兴清水泥为例, 采用 XRD、XRF、SEM、压汞法及 EDS 检测手段研究清水泥及其紫砂成品, 探究紫泥紫砂器孔道结构形成的原因, 最终为宜兴紫砂矿料在多孔陶瓷材料领域的工业化应用指出方向。

收稿日期: 2022-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21802130)

作者简介: 杨稼境(2002—), 女, 江苏无锡人, 主要从事陶瓷设计和美术, E-mail: 2677221670@qq.com。

通信作者: 丁德芳(1988—), 女, 湖南常德人, 副研究员, 主要从事无机非金属材料研究, E-mail: dingdf@cug.edu.cn。

2 试验材料与方法

2.1 材料及样品准备

清水泥的矿料采自于江苏省宜兴市丁蜀镇。原料经研磨、筛分,然后自然风化,最后,将风化的料加水和泥,手工制作成泥坯作品。烧结过程如下:泥坯在真空箱 60 ℃ 干燥 48 h,然后将干燥的样品在马弗炉中以 3 ℃/min 的速率从室温升温到 300 ℃,保温 30 min;再以 7 ℃/min 的速率从 300 ℃ 升温到 600 ℃,保温 30 min;然后继续从 600 ℃ 升温至 1 168 ℃,升温速率控制在 6 ℃/min,保温 30 min 后冷却至室温。

2.2 样品表征

采用黏土分离技术对泥坯的矿物组成进行定性和定量分析,采用 Cu K α 辐射($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)的 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advanced, Bruker)对泥坯和成品的晶相组成进行测试,并用 X 射线荧光光谱仪(XRF, AXIOSmAX, PANalytical B. V.)对泥坯的化学成分进行表征。采用 TG - DSC 热分析仪(Mettler Toledo TGA/DSC³⁺, STA449F5, Netzsch)在 5 ℃/min 和空气气氛下进行热分析。红外光谱(IR)曲线采用傅里叶变换红外光谱仪(FT - IR, Nicolet iS50, Thermo Fisher)采集。并用压汞法(Poromaster GT - 60, Quantachrome)测定孔隙性质。

2.3 清水泥矿料样品表征

图 1 为清水泥的矿料(图 1a)和泥坯(图 1b)成品的照片。如图 1 所示,清水泥矿料呈紫红色块状,泥坯颜色偏红。



图 1 清水泥矿料(a)、泥坯(b)照片
Fig. 1 The photographs of (a) Qingshui Zisha clay mineral, and (b) wet green body of Qingshui clay of Qingshui Zisha

2.3.1 矿料矿物组成分析

图 2 是清水泥矿料的 X 射线衍射(XRD)图谱,由

图 2 可知,清水泥矿料主要由石英、赤铁矿、伊利石、高岭石和蒙脱石组成^[12-15]。

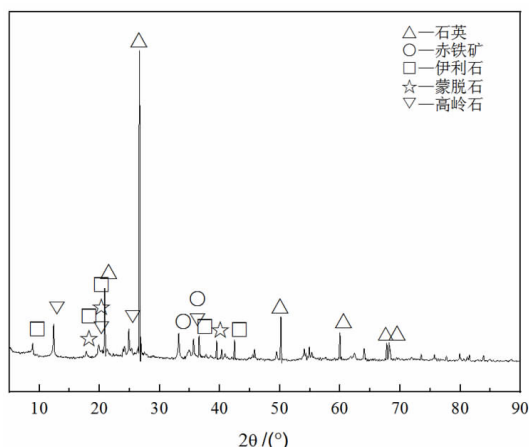


图 2 清水泥矿料的 XRD 图谱
Fig. 2 The XRD patterns of Qingshui Zisha clay

表 1 为清水泥矿料样品的矿物成分定量测定结果。由表 1 可知,清水泥的主要矿物组成的含量分别为:石英 57.0%,赤铁矿 12.3%,高岭石 14.3%,伊利石 13.0%,蒙脱石 3.4%。黏土矿物总计 30.7% (即 14.3% + 13.0% + 3.4% = 30.7%),约为 1/3;石英含量极高,超过 1/2,赤铁矿的含量非常高,超过 10%。

表 1 清水泥的矿物定量分析结果 /%
Table 1 The quantitative results of mineral composition of Qingshui Zisha clay

矿物相	石英	赤铁矿	伊利石	高岭石	蒙脱石
含量	57.0	12.3	13.0	14.3	3.4

2.3.2 矿料化学成分分析

表 2 是清水泥矿料的化学成分分析结果。由表 2 可知,清水泥的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量分别为 58.78% 和 17.22%,Fe₂O₃ 的含量高达 12.74%,SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量基本与石英和黏土矿物含量对应,而 Fe₂O₃ 的高含量则主要来自于赤铁矿含量。另外,清水泥矿料中的碱金属氧化物和碱土金属氧化物含量的总和(即 MgO + CaO + Na₂O + K₂O)为 3.48%,另含有少量的 TiO₂、P₂O₅ 和 MnO,烧失量在 6.58%。

表 2 清水泥的矿物化学成分分析结果 /%
Table 2 The chemical composition of Qingshui Zisha clay

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
含量	58.78	17.22	12.74	0.88	0.37	0.11	2.12	0.04	1.06	0.10	6.58

2.3.3 矿料热行为分析

图3为清水泥矿料的TG-DSC曲线图。如图3所示,在0~400℃出现连续失重行为,并伴随着热曲线的改变,这是由泥料排出吸附水所引起的^[16-18]。在400~600℃之间出现明显的失重行为,且伴随热曲线的改变,总失重约4%,这是由黏土矿物脱除结构水所致^[17-18]。在1000℃左右出现小幅度的热量曲线变化,但无明显失重,这是泥料晶相发生转变生成莫来石等高温晶相所致^[16-17]。

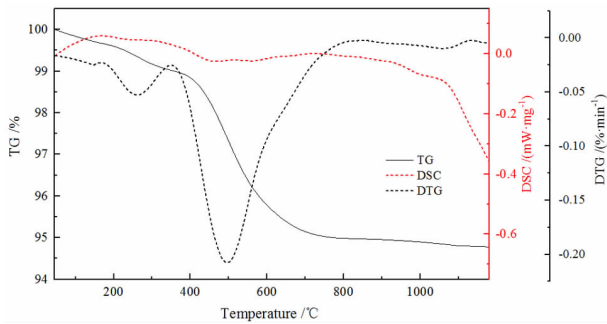


图3 清水泥矿料TG-DSC图谱
Fig. 3 The TG-DSC analysis of Qingshui Zisha clay

3 结果与讨论

3.1 烧成品的晶相组成分析

图4为清水泥烧成品的XRD图谱。由图4可知清水泥烧成品的晶相主要由石英、赤铁矿、莫来石和方石英组成^[19-20]。

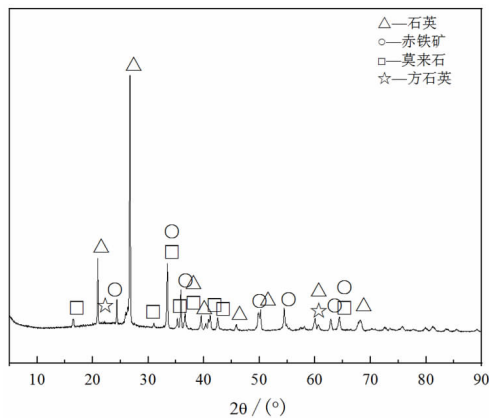


图4 清水泥成品的XRD图谱
Fig. 4 The XRD patterns of the sintering product of Qingshui Zisha clay

为了得到清水泥烧成品的物相组成,采用 Rietveld

精修分析法来获得各个物相的量化结果,如表3所示。由表3可知,清水泥成品中石英、莫来石、赤铁矿、方石英的含量分别为23.7%、14.0%、10.1%、1.2%。因此,在烧制过后,清水泥成品中的晶相含量总和为49.0%。此外,清水泥成品中还有51.0%的非晶相。非晶相中的玻璃相是烧成品具有光泽度的重要原因。成品的赤铁矿相含量较高,这与其泥料中的高 Fe_2O_3 含量符合。

表3 清水泥成品的物相组成 /%

Table 3 The phase composition of the sintering product of Qingshui Zisha clay

物相	石英	莫来石	赤铁矿	方石英	非晶相
含量	23.7	14.0	10.1	1.2	51.0

3.2 烧成品的微观结构分析

图5为清水泥烧成品的扫描电镜(SEM)图像和压汞法测试下的孔径分布图。如图5a所示,清水泥烧成品中含有丰富的孔道结构,且孔道形状无规则,孔道为多级次孔道结构,孔道内部结构曲折。孔径分布结果如图5b所示,由图可见,清水泥烧成品的孔径主要分布在200nm左右,另外,少量的大尺寸孔径分布在几十微米,甚至100μm以上。

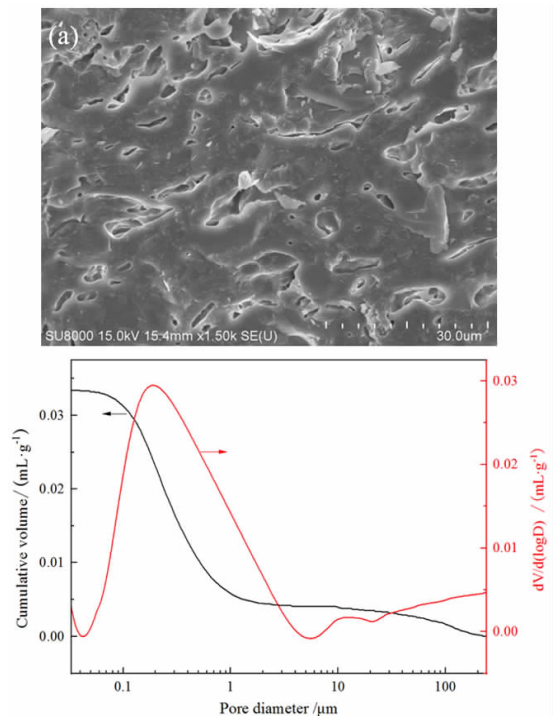


图5 清水泥烧成品的SEM图像(a)和孔径分布图(b)
Fig. 5 The SEM image (a) and the pore size distribution (b) of the sintering product of Qingshui Zisha clay

表 4 为压汞法和 BET 法表征的清水泥烧成品的孔道性质数据。压汞计的测试结果更加能体现出微米级孔道的特点^[21-22],而 BET 氮气吸附-脱附测试法则更能体现纳米级孔道的特点^[21-22]。由表 4 可知,用压汞法测出的清水泥烧成品的孔隙率、孔容和比表面积分别为 8.466%、0.031 mL/g 和 0.628 m²/g,用 BET 法测出的孔容和比表面积分别为 0.018 mL/g 和 1.328 m²/g。从孔道性质数据可以看出,清水泥烧成品中不仅有

表 4 清水泥成品的孔道性质数据

Table 4 The pore properties of the sintering product of Qingshui Zisha clay

压汞法			BET 法	
孔隙率 /%	孔容 / (mL · g ⁻¹)	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	孔容 / (mL · g ⁻¹)	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)
8.466	0.031	0.628	0.018	1.328

微米级孔道,还含有大量的纳米级孔道存在,也就是多级次孔道结构。

为了进一步探索紫砂的孔道结构形成机理,对代表性孔道进行了 SEM-能谱(EDS)分析,如图 6 所示。由图 6a 可见,清水泥烧成品的孔道内可以观察到颗粒状的结晶物质,从 EDS 点扫模式的成分分析结果中可看出孔内物质的成分是以 Fe 的氧化物为主(如图 6d 所示),结合 XRD 图谱结果,推测孔内的颗粒结晶物质主要为赤铁矿。从洞外(图 6a)到洞沿(图 6b),再到洞内(图 6c),Fe 氧化物的含量逐渐增加,Al 和 Si 的氧化物含量逐渐下降。这表明赤铁矿主要存在于孔道内,孔道外的紫砂成品主要成分是 Al 和 Si 的氧化物,可能来自莫来石、石英以及非晶相。值得注意的是,洞外的成分仍然包含较大量的 Fe 氧化物,说明 Fe 元素广泛分布在清水泥紫砂上,而紫砂的孔道中,Fe 元素含量极高。

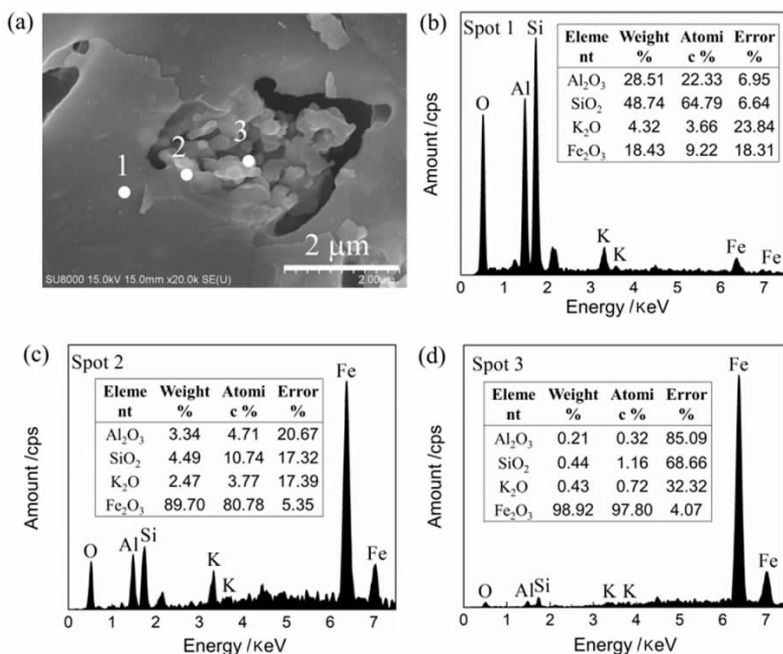


图 6 清水泥孔道的 EDS 能谱图及孔道周围的化学成分分析结果

Fig. 6 The X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS) analysis and the chemical composition of selected points of the sintering Qingshui Zisha product

清水泥紫砂微观形貌的形成与其液相的含量相关,而高温以及碱金属氧化物和碱土金属氧化物(R₂O + RO)是生成液相的两个关键因素^[8]。清水泥紫砂矿料中黏土含量约占 1/3,Al₂O₃ 含量为 17.22%,R₂O + RO 总含量为 3.48%,m(R₂O + RO) : m(Al₂O₃) = 0.20。而我们之前的研究表明^[8],瓷器化学成分中的该比值 m(R₂O + RO) : m(Al₂O₃) = 0.22,所以,跟

瓷器的化学成分相比,清水泥紫砂矿料中的 R₂O + RO 总含量对比其 Al₂O₃ 含量偏低。此外,瓷(不含釉)的烧结温度往往需要在 1 200 ~ 1 300 °C,甚至更高温,才形成良好的致密瓷胎体^[8]。而清水泥紫砂的烧结温度最高为 1 168 °C,该温度对比瓷器的烧结温度而言偏低。因此,清水泥紫砂矿料在烧成过程中,总液相量将不足。液相在生成高温晶相,如莫来石和方石英之后,

冷却过程中将以玻璃相形式填充于烧失孔道内,但是由于液相量不足,所以不能完全填充孔道,最终形成了孔道结构。同时,泥料含有大量的 Fe 离子,其在高温烧成过程中也能起到一定的助熔剂的作用^[23-25],但是它降低成分黏度的能力远低于碱金属氧化物和碱土金属氧化物,最终导致烧失孔道无法被高黏的液相完全填满,因而留下孔隙结构。此外,含有大量 Fe 离子的液相在高温反应之后的冷却过程中,大量地以赤铁矿晶体析出^[23-25],并且填充在孔道内,如图 6a 所示,赤铁矿颗粒填充不如玻璃相填充充分,无法形成紧密堆积,最终形成了这种多级次的孔道结构,即微米级孔道套纳微米级孔道结构。

3.3 清水泥多孔陶瓷应用前景分析

根据以上表征结果和讨论可知,紫砂烧成品形成了大量的气孔结构,这些孔道内部构造曲折,且分布有

大量的赤铁矿颗粒,这种天然的孔道结构实现了紫砂透气不透水的功能。无机多孔陶瓷材料的稳定性、耐腐蚀性等优势,使其在分离和负载领域展示出了广阔的应用前景^[26-29]。在工业上,紫砂陶瓷多孔膜可用于气-液分离(如图 7a 所示),比如石油工业中的膜蒸馏油-气分离和燃料电池中的水-气分离等^[28-30]。由于清水泥烧成品的孔道孔径集中在百纳米级,孔径分布集中,所以,这种孔道非常适合制备成载体材料,比如负载光电催化剂二氧化钛纳米颗粒^[31]、二氧化锰纳米颗粒^[32],也可以负载贵金属纳米颗粒^[33],用于污水处理。该种紫砂孔道应用于负载催化剂的过程中,一方面,多级次孔道能够给催化剂提供更多的负载位置,另一方面,孔道的存在将对激发光和反应物等物质产生一定的空间限域作用,增强整体的反应效率(如图 7b 所示)。更重要的是紫砂陶瓷孔道内含有大量的含铁氧化物,Fe 离子有望与负载的催化剂半导体形成异

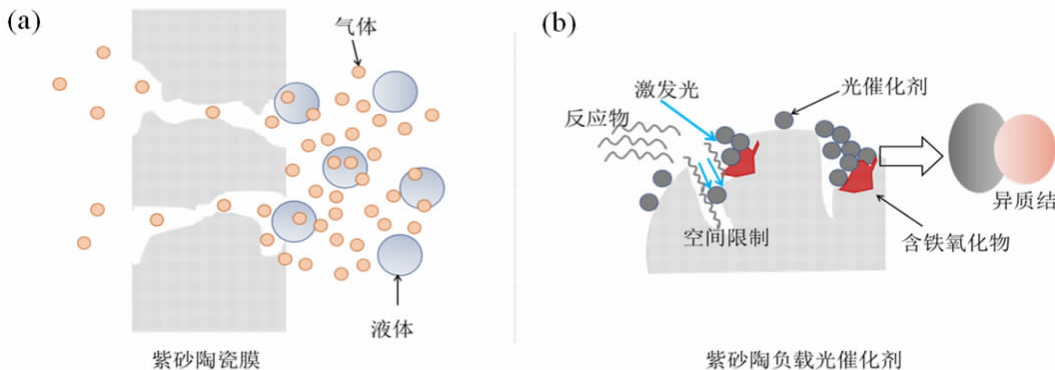


图 7 紫砂多孔材料的工业应用场景:(a)气-液分离,(b)多孔材料负载光催化剂

Fig. 7 The future applications of Zisha porous ceramics: (a) gas-liquid separation, (b) photo catalyst supporting

质结,增强材料性能。

4 结论

采用 XRD、XRF、SEM、压汞计和 EDS 等方法对清水泥矿料及其烧成品微观结构进行了系统表征。主要结论有:(1)清水泥主要由 57.0% 石英、12.3% 赤铁矿、14.3% 高岭石、13.0% 伊利石和 3.4% 蒙脱石组成。(2)清水泥紫砂烧成品含有大量的多级次孔道结构,该微观形貌的形成是由于:首先,对比瓷器成分而言,清水泥紫砂矿料烧成过程中的液相量不足,液相冷却之后的玻璃相不足以填充孔隙,因而,形成孔道;其次,紫砂矿料的高温液相中含有大量的 Fe 离子,液相黏度偏高,不能充分流动,而且冷却之后,部分赤铁矿颗粒在孔道中析出,颗粒无法形成紧密堆积,因而形成多级

次孔道。(3)紫砂矿料在烧成之后能够形成多级次孔道,且制备过程简便、经济、环保,采用该种矿产资源有望制备成多孔陶瓷材料,并在气-液分离以及负载催化剂处理污水等场景中展示出广阔的应用前景,更多应用研究有待进一步开展。

参考文献:

- [1] 刘玉林,戴银法. 阳羨茗砂土[M]. 南京:江苏美术出版社,2013. LIU Y L, DAI L F. Yangxian Zisha clays[M]. Nanjing: Jiangsu Fine Art Press, 2013.
- [2] 朱泽伟,沈亚琴. 宜兴紫砂矿料[M]. 北京:地质出版社,2009. ZHU Z W, SHEN Y Q. Yixing purple sand mineral[M]. Beijing: Geology Press, 2009.
- [3] LEE V, ATTINGER D. Thermodynamics and historical relevance of a jetting thermometer made of Chinese zisha ceramic[J]. Scientific Report, 2016, 6: 1-10.
- [4] ZHU J, MACDONALD B L, HANG T, et al. Compositional character-

- ization of zisha clay from the Yixing area (Jiangsu, China) by neutron activation analysis [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 1117 – 1122.
- [5] WU J, HOU T, ZHANG M L, et al. An analysis of the chemical composition, performance and structure of China Yixing Zisha pottery from 1573 A. D. to 1911 A. D. [J]. *Ceramic International*, 2013, 39: 2589 – 2595.
- [6] CHUNG T Y, KUO P C, LIAO Z H, et al. Analysis of lipophilic compounds of tea coated on the surface of clay teapots [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2015, 23: 71 – 81.
- [7] LIAO Z H, CHEN Y J, TZEN J T, et al. Effect of teapot materials on the chemical compositions of oolong tea infusion [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98: 751 – 757.
- [8] LIN Y, HU C, DING D, et al. The Compositions and pore structures of Benshanzhu Zisha ceramics [J]. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2021, 4: 1 – 8.
- [9] 白秀莲. 夕雨红榴拆, 新秋绿芋肥——浅析紫砂“捷报丰收壶” [J]. *江苏陶瓷*, 2020, 53(1): 85 – 86.
- BAI X L. Xiyu Hongliu Chai, Xinqiu Lvuyu Fei – – the study of Zisha “Jiebao Fengshou teapot” [J]. *Jiangsu Ceramics*, 2020, 53(1): 85 – 86.
- [10] 范国祥. 浅论紫砂泥及“五色土”的工艺特性 [J]. *艺术品鉴*, 2017(5): 454.
- FAN G X. Study of properties of the Zisha clay and “Five – Color clay” [J]. *Appreciation*, 2017(5): 454.
- [11] 范泽锋, 闵仲明, 杨伯军. 宜兴“五色土”基本特性探讨 [J]. *中国陶瓷*, 2010, 6: 55 – 58.
- FAN Z F, MIN Z M, YANG B J. Discussion on characteristic of Yixing Five – Color clay [J]. *China Ceramics*, 2010, 6: 55 – 58.
- [12] KAKALI G, PERRAKI T, TSIVILIS S, et al. Thermal treatment of kaolin; the effect of mineralogy on the pozzolanic activity [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20: 73 – 80.
- [13] KAY A, CESAR I, GRATZEL M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha – Fe₂O₃ films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 15714 – 15721.
- [14] 王小莉, 郭俊刚, 马驰, 等. 一种伊利石仿独山玉的宝石学研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2018(6): 70 – 76.
- WANG X L, GUO J G, MA C, et al. Study on the gemological characteristics of an Illite – imitated Dushan Jade [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(6): 70 – 76.
- [15] MAGAGNIN D, SANTOS C M F D, WANDERLIND A, et al. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 618: 533 – 539.
- [16] CHIN C L, AHMAD Z A, SOW S S. Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: example of ipoh, kuala rompin and mersing (Malaysia) – sciencedirect [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 327 – 335.
- [17] AZIZ M A, OTHMAN M, HASHIM N A, et al. Fabrication and characterization of mullite ceramic hollow fiber membrane from natural occurring ball clay [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 177: 51 – 62.
- [18] SANCHEZ – SOTO P J, PEREZ – RODRIGUEZ J L. Influence of grinding in pyrophyllite – mullite thermal transformation assessed by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopies [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9: 677 – 684.
- [19] MCCONVILLE C J, LEE W E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88: 2267 – 2276.
- [20] CHMIELOVA M, MARTINEC P, WEISS Z, et al. Almandine – pyrope – grossular garnets: a method for estimating their composition using X – ray powder diffraction patterns [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9: 403 – 409.
- [21] LIU B, SHIOYAMA H, AKITA T, et al. Metal – organic framework as a template for porous carbon synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 5390 – 5391.
- [22] FUKASAWA T, DENG Z Y, ANDO M. Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze – drying process [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85: 2151 – 2155.
- [23] LAO X B, XU X Y, JIANG W H, et al. Influences of impurities and mineralogical structure of different kaolin minerals on thermal properties of cordierite ceramics for high – temperature thermal storage [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 187: 105485.
- [24] NASKAR M K, CHATTERJEE M. A novel process for the synthesis of cordierite (Mg₂Al₄Si₂O₁₈) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 3499 – 3508.
- [25] ZHU P, WANG L Y, HONG D, et al. A study of cordierite ceramics synthesis from serpentine tailing and kaolin tailing [J]. *Science of Sintering*, 2012, 44: 129 – 134.
- [26] 董洋. 水中溶解气体 CO₂、CH₄ 和 13CH₄ 原位光谱分析仪的研制 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- DONG Y. In – situ spectroscopic gas analyzer for dissolved CH₄, CO₂ and 13CH₄ in water [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [27] 李想. 海水关键溶解气体高灵敏激光原位分析方法研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- LI X. Dissolved gases measurements in seawater using high sensitivity laser spectrometer technology [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [28] DYRDA K M, GRINSCHKE F, RABSCH G, et al. Development of a microsieve based micro contactor for gas/liquid phase separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 220: 238 – 249.
- [29] 石超, 陈步欣. 新型高效节能软基加固设备施工方法 [J]. *节能与环保*, 2021, 4: 59 – 60.
- SHI C, CHEN B X. Novel energy – efficient method to soft foundation reinforcement [J]. *Energy Saving and Environment Protection*, 2021, 4: 59 – 60.
- [30] 董海伟, 宋旭龙, 王劫. 水气分离无砂法与传统真空预压技术的研究 [J]. *海河水利*, 2020(6): 38 – 40.
- DONG H W, SONG X L, WANG J. Study of sand – free gas – liquid separation and traditional vacuum preloading [J]. *Haihe Hydraulic Engineering*, 2020(6): 38 – 40.
- [31] BHATTACHARYYA T, PAL D K, DESHPANDE S B. On kaolinitic and mixed mineralogy classes of shrink – swell soils [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35(6): 1245 – 1252.
- [32] ROBEL I, SUBRAMANIAN V, KUNO M, et al. Quantum dot solar cells harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(7): 2385 – 2393.
- [33] 张建琳. 陶瓷膜分离与 MnO₂ 催化臭氧氧化耦合技术对污水深度处理的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- ZHANG J L. Study on advanced wastewater treatment by ceramic membrane separation coupled with MnO₂ catalytic ozonation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [34] HOU W, CRONIN S B. A Review of surface plasmon resonance – enhanced photocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1612 – 1619.