



<b>Title</b>	<b>Technology development in nano-sized photocatalyst powder preparation technologies</b>
<b>Author(s)</b>	<b>Ni, M; Leung, MKH; Leung, DYC</b>
<b>Citation</b>	<b>Powder Metallurgy Technology, 2006, v. 24 n. 5, p. 379-383</b>
<b>Issued Date</b>	<b>2006</b>
<b>URL</b>	<b><a href="http://hdl.handle.net/10722/75643">http://hdl.handle.net/10722/75643</a></b>
<b>Rights</b>	<b>Creative Commons: Attribution 3.0 Hong Kong License</b>

# 光催化剂纳米粉体的制备技术

倪萌\* Leung Michael K. H., Leung Dennis Y. C.  
(香港大学机械工程系, 香港薄扶林道)

**摘要:** 纳米半导体材料作为光催化剂在环境、能源领域具有广阔的应用前景。光催化剂的制备过程对催化剂的晶体结构有重要的影响, 从而影响其光催化活性。本文较系统地综述了国内外对光催化剂纳米粉体制备的研究进展, 包括固相法、气相法和湿化学法。对比分析了各种制备技术的优缺点, 并对今后的研究方向和应用前景进行了分析。

**关键词:** 纳米材料; 光催化剂; 制备

## Technology development in nano- sized photocatalyst powder preparation technologies

Ni Meng, Leung Michael K. H., Leung Dennis Y. C.

(Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China)

**Abstract:** Nano- sized semiconductor powders for use as photocatalysts have great potential in environmental and energy engineering applications. The photocatalytic activity of photocatalyst is significantly affected by preparation process since the crystalline structure of photocatalyst is dependent on preparation conditions. This paper aims to give an overview of the research progress of nano- sized photocatalyst powder preparation technologies, including solid route, gas phase route, and liquid route. The advantages and disadvantages of different preparation technologies are analyzed and compared. The research direction and prospect of photocatalyst preparation method is analyzed.

**Key words:** nano- sized materials; photocatalyst; preparation

自从 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>在 Nature 杂志上发表了利用 TiO<sub>2</sub> 电极光催化制取氢气和氧气的研究后, 引发了各国科学家对利用太阳能制取清洁能源的极大兴趣, 对于半导体光催化的研究迅速兴起。其应用领域也迅速从能源扩展到了环境污染处理, 并且取得了重大进展。研究表明, 离子注入 (ion implantation)<sup>[2]</sup>, N<sup>[3]</sup>、C<sup>[4]</sup> 等阴离子掺杂, 复合半导体<sup>[5]</sup>, 贵金属沉积<sup>[6]</sup>, 金属离子掺杂<sup>[7]</sup>, 染料光敏化<sup>[8]</sup> 等光催化剂改性技术可以大大提高光生载流子的利用效率以及将光响应扩展到可见光范围, 从而为实现有效利用太阳能奠定了基础。

由于纳米微粒(1~ 100nm)尺寸小, 比表面积大,

具有小尺寸效应、量子效应等优越于常规材料的性能。纳米尺寸的光催化剂是半导体光催化应用的主要形式。由于纳米粉体的制备是光催化的基础也是关键一环, 近年来对纳米粉体的制备技术的研究也逐渐兴起, 形成了气相法、固相法和湿化学法等一系列纳米粉体制备技术。本文整理、综合了国内外在纳米粉体制备领域的研究情况, 对比分析了不同粉体制备技术的优缺点, 并对今后的发展作了讨论。

### 1 固相法

固相法制备纳米粉体是利用研磨、流体或超声的方式将原料进行机械破碎, 得到较小粒径的颗

\* 倪萌(1977-), 男, 工学硕士。E-mail: nmlemon@hkusua.hku.hk  
收稿日期: 2005-07-26

粒。高能球磨法是固相法制备纳米粉体的代表性方法,主要是利用球磨机的转动、振动使磨球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,将其粉碎为纳米颗粒。为得到质量较好的纳米粉体,需要选用硬度适宜的磨球,控制球磨的温度和研磨时间,原料尺寸也应该尽可能的小。此外,通常采用X射线衍射(XRD)或扫描电镜(SEM)等对颗粒尺寸、成分和晶体结构进行监控。目前高能球磨法已经成功运用于纳米粉体的制备和金属合金材料的合成。

Hu等<sup>[9]</sup>以粒径为100~130nm的锐钛矿TiO<sub>2</sub>微粒为原料,采用高能球磨法,得到了粒径为3~4nm(点状)和10~40nm(花瓣状)的粉体。通过X射线衍射和电镜观察,发现球磨过程中,粉体晶相由锐钛型(anatase)向srilankite转变。由于球磨过程中TiO<sub>2</sub>颗粒的相变和晶格的畸变,使得尽管颗粒粒径变小,但光催化活性变差。日本的Yin<sup>[10]</sup>等人以商用TiO<sub>2</sub>粉体P25和碳酸氢((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)为原料,采用高能球磨法,成功制备了N掺杂的TiO<sub>2</sub>粉体。该粉体在可见光下(>510nm)具有较好的光催化活性。但同时也发现,在球磨过程中,锐钛矿相向金红石相和板钛矿相的转变在50℃的条件下就开始发生。并且,颗粒尺寸由0.023μm上升到了0.056μm,这说明球磨过程中颗粒发生了团聚现象。值得指出的是,尽管球磨法制得的N掺杂的TiO<sub>2</sub>微粒具有较好的可见光光催化活性,这一可见光活性是由于N的掺杂改变了TiO<sub>2</sub>的电子结构<sup>[3]</sup>,而不是球磨法本身的作用。相反,采用其他方法掺杂N离子的TiO<sub>2</sub>微粒,其光催化活性应该较由球磨法制得的粒子的光催化活性要好。此外,上海交大的李建林等<sup>[11]</sup>采用Ti和B<sub>4</sub>C为原料,球磨5h即得TiB<sub>2</sub>和TiC;球磨30h后,得到直径约8nm的TiC粒子分布在TiB<sub>2</sub>(100~200nm)粒子中的复合粉体。

采用球磨法(固相法)制备纳米粉体,工艺简单,产量较大,可以得到粒径小于10nm的纳米粉体。但所得粉体具有粒径分布较宽,且容易引入杂质,容易引起晶格畸变和低温下相变,对于光催化剂的制备而言,并不理想。

## 2 气相法

### 2.1 物理气相沉积(PVD)法

物理气相沉积(PVD)法制备纳米粉体的基本原

理是在低压下,利用各种热能转换方式将原料蒸发形成纳米级颗粒的气相粒子,在收集器上冷凝而得。通常采用的热能转换方式为:(1)电阻加热,即以电阻为加热器,通以电流,从而产生高温将原料蒸发。此方法适合于熔点不太高的材料纳米粉体的制备。(2)等离子体加热<sup>[12]</sup>,即将原料加入等离子体,原料蒸发后在等离子体外急剧冷凝而产生纳米粉体。采用等离子体法由于没有使用电极加热,避免了电极物质混入原料,使得所制粉体纯度较高,但该方法对设备、技术的要求较高。(3)高频感应加热法<sup>[13]</sup>,即采用给感应线圈通以高频电流的办法给原料加热,使其蒸发从而制得纳米粉体。(4)脉冲激光沉积(PLD)法<sup>[14,15]</sup>,即采用瞬时功率很大的脉冲激光,对高纯靶体进行消融,逸出等离子气体,沉积于基体可获得纳米薄膜,将薄膜从基体刮下,即得纳米粉体。该方法制备纳米薄膜,表面质量非常高,但制备环境要求复杂,成本很高,运用较少。以上方法已经成功运用于纳米薄膜或粉体的制备,但总的来说,对设备技术的要求较高,成本也较高,在光催化剂的制备中使用较少。

### 2.2 化学气相沉积(CVD)法

化学气相沉积(CVD)法<sup>[16]</sup>是几种气相物质在高温下通过化学反应生成固态物质并沉积在基体上,从而可制得纳米薄膜或粉体。当金属盐蒸气与氧或水蒸汽反应,可以得到Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等金属氧化物纳米粉体。与PVD相同的是原料都需要蒸发为气态;不同的是CVD制备纳米粉体是由不同气态原料间化学反应制得,而PVD没有化学反应的发生。因而,CVD的关键在于如何控制反应速率,达到均相成核,以降低粉体团聚的发生,从而缩小粒径分布的范围。此外,由于CVD制备粉体过程中,未反应完全的产物总是会存在,从而污染所制得的纳米粉体,降低粉体纯度,这也是CVD制备纳米粉需要解决的问题。和PVD类似,在CVD过程中,电阻加热、高频感应加热等热能转换方法都可以用来对原料进行加热使其蒸发。

由于激光技术的广泛应用,近年来发展起来一种新的超细粉体制备技术——激光诱导化学气相沉积(LICVD)法。其基本原理是利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收,引起反应气体分子激光诱导化学合成反应,在一定工艺条件下(激光功率密度、反应池压力、反应温度、反应气体配比和流

速), 获得纳米粒子空间成核和生长<sup>[17-19]</sup>。由于激光工艺可精确控制, 反应物成核、生长迅速, 得到的粉体具有纯度高、粒度分布均匀的优点。王智等<sup>[20]</sup>对比了 CVD 和 LICVD 制备 SiO<sub>2</sub> 超细粉末的工艺, 并对制备的粉末进行透射电镜分析, 指出高温 CVD 制备的粉体结构松散, 边缘模糊; 而 LICVD 制备的粉体边界清晰, 形状规则, 结晶状态较好, 粒径在 100nm 左右。王锐等<sup>[19]</sup>利用 SiH<sub>4</sub> 对 CO<sub>2</sub> 激光的强吸收, 用连续 CO<sub>2</sub> 激光束辐射快速流动的混合反应气体(SiH<sub>4</sub>+ NH<sub>3</sub>), 诱导 SiH<sub>4</sub> 与 NH<sub>3</sub> 分子发生激光热解与合成反应, 在 800~1000 °C 和 20~90kPa 条件下成核生长, 得到了粒径在 7~15nm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体。所制得的粉体经过光谱分析和透射电镜观察, 具有纯度高、粒径分布窄、超微、理想化学计量的特点。线全刚等<sup>[21]</sup>以 SiH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 为反应原料, 采用 LICVD 制备了粒径为 20nm、球形、高纯的 SiC 纳米粉。此外, 他们还对比了激光功率密度、反应气和附加反应气流量及配比、保护气流速和压力等化学反应工艺进行了优化, 指出火焰稳定、亮度均匀时所对应的工艺参数就是最佳工艺参数。梁礼正等<sup>[22]</sup>制备纳米硅时发现, 激光强度存在低限阈值, 而 SiH<sub>4</sub> 流速则存在最高阈值, 二者正相关。此外, Halary 等<sup>[23]</sup>采用钛酸异丙酯作为原料, 通过 LICVD 获得了 TiO<sub>2</sub> 薄膜。但所得 TiO<sub>2</sub> 薄膜为不定形结构, 对于光催化而言, 需要经过热处理将其转化成锐钛矿相以提高光催化活性。

气相化学沉积法与激光技术的成功运用, 为纳米粉体的制备开辟了一个新的领域, 所制得的粉体粒径可控, 纯度较高, 具有广阔的应用前景。但同时也看到, LICVD 技术还不成熟, 对化学工艺的优化有待进一步深入研究。

### 3 湿化学法

由于液相条件比较适合化学反应的进行, 湿化学法制备纳米光催化剂粉体是目前研究得最为广泛的纳米粉体制备技术。目前所采用的制备技术有: 共沉淀法、水热法以及溶胶-凝胶法。

#### 3.1 沉淀法

沉淀法是液相反应制备金属氧化物超细粉末常用的方法。其基本原理是利用溶解在水中的原料间的化学反应, 生成不溶性的氢氧化物、碳酸盐、硫酸

盐等, 再将沉淀物加热、干燥、分解, 最终得到金属氧化物纳米粉体。这种制备纳米粉体的方法原理简单, 成本低, 工艺也很简单。共沉淀法制备的粉末粒度小, 分布均匀, 并且可以避免杂质的共沉淀。

对于光催化剂 TiO<sub>2</sub> 的制备, 目前常用的是 TiCl<sub>4</sub>、TiOSO<sub>4</sub>、Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水解法获得沉淀而制得 TiO<sub>2</sub>。上海硅酸盐研究所的张青红等<sup>[24]</sup>以 TiCl<sub>4</sub> 为原料, 通过控制溶液的酸碱度来控制 TiCl<sub>4</sub> 的水解, 水解所得沉淀经真空干燥后即可得粒径为 3.8nm 的粉体, 且有锐钛矿相, 经煅烧, 得到粒径为 7nm 的锐钛矿纳米粉。此外, 张青红等<sup>[25]</sup>还研究了水解温度及添加 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 TiCl<sub>4</sub> 水解制备 TiO<sub>2</sub> 粉体的影响, 发现控制水解条件可以得到无定形、锐钛矿、两相复合及金红石 TiO<sub>2</sub> 粉体。水解发生在室温时, 产物为无定形, 而升高水解温度, 则可以得到结晶形产物。当水解温度为 70 °C, 添加 1/20 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时, 所得产物为锐钛矿相, 而锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 光催化活性要优于金红石相, 这说明升高水解温度和添加适当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可以提高所制粉体的光催化活性。由于 TiCl<sub>4</sub> 廉价、易得, 采用 TiCl<sub>4</sub> 水解法制备 TiO<sub>2</sub> 粉体的粒径小, 工艺简单, 故该法具有广阔的应用前景。

#### 3.2 水热法

水热法是在密闭高压反应容器中, 以水为溶剂, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高压反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶, 从而得到纳米粉体<sup>[26]</sup>。由于在水热条件下制备纳米粉体, 压力和温度易于控制, 反应在高温、高压下一次完成, 不需煅烧等过程, 形成的粒子粒径分布均匀, 无团聚, 污染小, 纯度较高, 近两年发展较快。

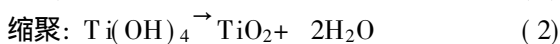
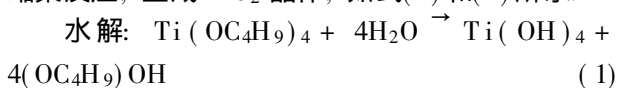
喻克宁等<sup>[27]</sup>使用铁盐为原料, 在 100~200 °C 水热条件下, 制备了不同形貌的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超细粒子。实验在密闭静态、动态搅拌两种条件下进行, 分析了不同原料、反应物浓度对粒子大小的影响。研究表明, 搅拌情况下粒子的制备时间可以缩短 8~10 倍, 并且在一定范围内提高铁盐的浓度可以增加粒子的产量并减小粒子的粒径, 但所制得的粒子为微米级。上海硅酸盐研究所的夏长泰等<sup>[28-30]</sup>采用 Ti(OH)<sub>4</sub> 胶体为前驱物, 在 Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液中经水热反应得到了粒径分布规整、分散性好、粒径在 100nm 以下的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶体, 并分析了反应

温度、压力对生成晶体的粒径、晶相组成等性质的影响。中南大学的杜作娟等<sup>[31]</sup>以硫酸钛为原料,在搅拌条件下加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,然后将制得的前驱物放入衬有聚四氟乙烯的高压容器内加热,反应温度在 100~180 °C,反应时间为 2~8h,得到了粒径为 47~49nm 的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米粉体。苗鸿雁等<sup>[32]</sup>以  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  为前驱物,通过加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,在 200~260 °C,采用水热法制得了平均粒径为十几纳米的掺铁  $\text{TiO}_2$  粉体。研究表明,体系的 pH 值越大,成核速率越快,生成的粉体晶粒尺寸就越小;同时也发现,反应温度的升高有利于成核方向的进行,从而导致粉体晶粒尺寸增大。此外,溶液的浓度、反应的压强对生成产物的晶体性质也有影响。近年来, Komarneni 等<sup>[33]</sup>采用将微波与水热技术结合的方法,制备了  $\text{TiO}_2$  粉体。由于微波的使用,温度升高速度较快,成核速度也比较快,但粒径较大。总的说来,由水热法制备的纳米粉体,粒径分布均匀,反应时间较短,但粒径一般较大,多在 10nm 以上。

### 3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备纳米粉体的基本过程是将醇盐溶解于有机溶剂中,加入蒸馏水,使醇盐水解形成溶胶,经陈化或回流,得到凝胶,所得凝胶经干燥和煅烧、研磨,即可得纳米粉体。和其他纳米粉体制备法比较,溶胶-凝胶法对设备要求不高,成本较低,试验参数比较容易控制,是制备光催化剂纳米粉体的有效方法,但缺点是制备过程中有团聚的产生,从而可能会影响粒子的质量。

由于  $\text{TiO}_2$  作为良好的光催化剂已经得到了广泛的应用,目前对  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的溶胶-凝胶法制备技术的研究也开展得比较多。常用的  $\text{TiO}_2$  粉体前驱物是钛酸丁酯,溶剂为无水乙醇。溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  粉体,反应分两步进行,首先是钛酸丁酯的水解,生成  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,然后是  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  的缩聚反应,生成  $\text{TiO}_2$  晶体,如式(1)和(2)所示:



总反应为一可逆反应,因而反应可以由温度、溶剂的种类、溶剂的量、加水量、加水的速度、抑制剂等的量等参数进行控制<sup>[34-40]</sup>。一般说来,加水量越大,水解越快,凝胶时间也缩短,但加水过多则容

易生成沉淀,而得不到所需的晶体。溶剂(乙醇)的加入可以稀释钛酸丁酯的浓度,并且能使钛酸丁酯水解时与水充分混合,水解产生的少量聚合物可以溶于乙醇,减少了聚合物粒子的团聚,可形成稳定的溶胶。除乙醇外,其他醇类也可以作为钛醇盐的溶剂,比如异丙醇、正丁醇。廖东亮等<sup>[37]</sup>对比了使用乙醇、异丙醇、正丁醇作为钛酸丁酯水解的溶剂,发现无水乙醇作溶剂,通过溶胶-凝胶法制得的  $\text{TiO}_2$  粒径小,粒子质量较好。溶剂的量的大小会明显影响凝胶时间,溶剂的量越大,则凝胶化所需时间越长<sup>[34]</sup>。溶液 pH 值增大,聚合反应速度增加,从而缩短凝胶时间<sup>[37]</sup>。通过对乙酰丙酮和冰醋酸作为抑制剂的比较,发现冰醋酸作为抑制剂时,得到的粒子较细,所需凝胶时间较短<sup>[37]</sup>。卫芝贤等<sup>[38]</sup>则发现,不同的凝胶方式对凝胶时间以及粒子的形貌和粒度大小影响较大,在所研究的 3 种凝胶方式中,以蒸发溶剂效果最好,加三乙醇胺次之,以陈化的效果最差。由溶胶-凝胶法得到的胶体经干燥、研磨即得纳米粉体,但结晶性很差,需要在 450 °C 左右的高温下煅烧以得到锐钛型的  $\text{TiO}_2$ <sup>[39]</sup>。

## 4 结语

综上所述,纳米粉体的制备技术是多种多样的,每种方法都有优缺点,适合不同的应用领域,比如机械球磨法用于制备合金材料效果就很好,但制备光催化剂,则并不适合。对于纳米光催化材料而言,理想的粉体应该是具有较小的粒径,颗粒间无团聚,粒径分布窄以及较高的纯度。利用气相法制备光催化剂纳米粒子,参数可以精确控制,得到的粒子效果非常好,但对设备的要求较高,和激光等新技术的联合使用为粒子制备展开了一片诱人的前景。湿化学法制备光催化剂纳米粉体具有成本低,设备、技术要求不高等优点,具有广阔的应用前景。近年来还有新的技术,如微乳液法,成功应用于纳米粉体制备。相信随着科学的发展,纳米粉体的制备技术也会取得突破性进展,廉价、高效的制备技术将进一步推动光催化等其他技术的应用与发展。

### 参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a

- semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37– 38
- [2] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 505– 516
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible – light photocatalysis in nitrogen- doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293: 269– 271
- [4] Khan S U M, Al- Shahry M, Jr W B I. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO<sub>2</sub>. *Science*, 2002, 297: 2243– 2245
- [5] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163: 569– 580
- [6] Cui W Q, Feng L R, Xu C H, et al. Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano- film. *Catalysis Communications*, 2004, 5: 533– 536
- [7] Gurunathan K. Photocatalytic hydrogen production using transition metal ions- doped- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29: 933– 940
- [8] Moon J W, Yun C Y, Chung K W, et al. Photocatalytic activation of TiO<sub>2</sub> under visible light using Acid Red 44. *Catalysis Today*, 2003, 87: 77– 86
- [9] Hu J F, Qin H W, Sui Z G, et al. Characteristic of mechanically milled TiO<sub>2</sub> powders. *Materials Letters*, 2002, 53: 421– 424
- [10] Yin S, Yamaki H, Zhang Q W, et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen- doped titania and its visible light induced NO<sub>x</sub> destruction ability. *Solid State Ionics*, 2004, 172(1– 4): 205– 209
- [11] 李建林, 曹广益, 周勇, 等. 高能球磨制备 TiB<sub>2</sub>/TiC 纳米复合粉体. *无机材料学报*, 2001, 16(4): 709– 714
- [12] 邝世源, 杜华唐, 王凤仁, 等. 高频等离子体加热法制取钛白的半工业试验. *广东有色金属学报*, 1999, 9(2): 116– 121
- [13] 许建峰, 都有为. 高频感应加热法制备 Zn 超细颗粒及分析. *粉体技术*, 1996, 2(2): 18– 22
- [14] 陈学康. 大功率脉冲激光纳米薄膜制备技术. *真空科学与技术*, 1995, 15(2): 86– 91
- [15] 张超, 吴卫东, 程新路, 等. 脉冲激光气相沉积法制备钛纳米薄膜实验研究. *强激光与粒子束*, 2004, 16(4): 449– 452
- [16] 武正策, 田芳, 赵君芙, 等. 处理苯酚溶液的 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜的研究. *太原理工大学学报*, 1998, 29(3): 247– 249
- [17] 张立德, 牟季美. *纳米材料和纳米结构*. 北京: 科学出版社, 2002: 112– 145
- [18] 尹衍升, 刘英才, 李静. LICVD 法纳米硅制备过程中的成核及生长. *人工晶体学报*, 2004, 33(1): 1– 5
- [19] 王锐, 李道火, 黄永攀, 等. 激光诱导化学气相沉淀法制备纳米氮化硅及粉体光谱特性研究. *中国粉体技术*, 2003, 9(4): 35– 38
- [20] 王智, 吴重庆, 赵宏静, 等. 高纯超细 SiO<sub>2</sub> 粉末制备工艺研究. *铁道学报*, 1998, 20(6): 105– 110
- [21] 线全刚, 梁勇, 杨柯, 等. 激光诱导制备纳米 SiC 粉体. *沈阳工业大学学报*, 2003, 25(2): 170– 172
- [22] 梁礼正, 张海燕, 何艳阳, 等. 制备参数和退火对激光诱导化学汽相沉积合成纳米硅的粒径和红外光谱的影响. *红外与激光工程*, 2001, 30(5): 382– 386
- [23] Halary E, Benvenuti G, Wagner F, et al. Light induced chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films at room temperature. *Applied Surface Science*, 2000, 154/155: 146– 151
- [24] 张青红, 高濂, 郭锦坤. 四氯化钛水解法制备纳米氧化钛超细粉体. *无机材料学报*, 2000, 15(1): 21– 25
- [25] 张青红, 高濂, 郭锦坤. 四氯化钛水解法制备二氧化钛纳米晶的影响因素. *无机材料学报*, 2000, 15(6): 992– 998
- [26] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 193– 206
- [27] 喻克宁, 梁焕珍, 毛铭华, 等. 水热法制备不同形貌的 α- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉. *化工冶金*, 1995, 16(4): 349– 353
- [28] 夏长泰, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热法制备 BaTiO<sub>3</sub> 粉体. *无机材料学报*, 1995, 10(3): 293– 300
- [29] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓, 等. 水热法制备 BaTiO<sub>3</sub> 微晶粒的特性. *无机材料学报*, 1995, 10(4): 385– 390
- [30] 李汶军, 施尔畏, 郑燕青, 等. 水热法制备 BaTiO<sub>3</sub> 粉体. *硅酸盐学报*, 1999, 27(6): 714– 720
- [31] 杜作娟, 古映莹. 水热法合成锐钛矿型纳米二氧化钛. *精细化工中间体*, 2002, 32(5): 24– 25
- [32] 苗鸿雁, 李永强, 罗宏杰, 等. 掺铁二氧化钛纳米粉体的水热法制备与表征. *中国陶瓷工业*, 2003, 10(5): 1– 5
- [33] Komarneni S, Rajha R K, Katsuki H. Microwave- hydrothermal processing of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61: 50– 54
- [34] 陈建军, 陈晓春, 李庆余, 等. Sol- Gel 法制备纳米二氧化钛凝胶的工艺优化. *中国有色金属学报*, 2000, 10: 84– 87
- [35] 胡娟, 邓建刚, 何水祥, 等. 纳米级二氧化钛制备方法的比较研究. *材料科学与工程*, 2001, 19(4): 71– 74
- [36] 周武艺, 唐绍裘, 魏坤. 影响钛盐水解制备二氧化钛纳米晶粒大小的因素. *应用化工*, 2002, 31(4): 1– 4
- [37] 廖东亮, 肖新颜, 张会平, 等. 溶胶- 凝胶法制备纳米二氧化钛的工艺研究. *化学工业与工程*, 2003, 20(5): 256– 260
- [38] 卫芝贤, 逮宝娣, 王超. 凝胶方式对制备纳米二氧化钛的影响. *稀有金属*, 2002, 26(1): 28– 31
- [39] 陈松, 王平. 溶胶- 凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 后处理的研究. *涂料工业*, 2003, 33(7): 1– 3
- [40] 银董红, 邓吨英, 陈恩伟, 等. 溶胶- 凝胶法制备二氧化钛薄膜的研究进展. *工业催化*, 2004, 12(1): 1– 6