钒与钛

反萃沉淀法制备纳米二氧化钛及其光催化氧化特性研究

张凌云[1,2],管航敏[1],黎汉生[2],张东翔[2]

(1.合肥学院化学与材料工程系,安徽 合肥 230022; 2.北京理工大学化工与环境学院,北京 100081)

摘　要:以 D2EHPA 作为萃取剂,CCl_4 为溶剂萃取 $TiO(NO_3)_2$ 水溶液后,以氨的水溶液和乙醇溶液反萃含钛的萃取有机相,通过优化控制相间传质动态微乳液过程,可以获得纳米 TiO_2 的前驱体。采用 SEM、XRD、Zeta 电位仪等手段对 TiO_2 进行表征。研究表明,降低氨水浓度和制备温度、提高乙醇助剂浓度、改变煅烧温度均对催化剂性能产生显著影响。氨水和氨水 - 乙醇反萃制备的纳米 TiO_2 的最佳煅烧温度分别为 350 ℃和 450 ℃,氨水浓度以体积比为 1:5,制备温度为 17.5 ℃,助剂浓度越高有利于生成更小的催化剂颗粒。以亚甲基蓝为特征模拟物,探讨了催化剂晶粒粒径和颗粒粒度及不同 TiO_2 制备方式与光催化活性相互关系,表明采用氨水 - 乙醇反萃制备的 TiO_2 光催化活性最高,60 min 污染物去除率在 85% 以上。

关键词:无机非金属材料;反萃沉淀法;纳米 TiO_2; 光催化氧化

中图分类号:O614.41+1, O643.36　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1004 - 7638(2008)04 - 0007 - 07

Preparation of Nano - TiO_2 by Stripping Precipitation Method and Photocatalytic Performance

Zhang Lingyun[1,2], Guan Hangmin[1], Li Hansheng[2], Zhang Dongxiang[2]

(1.Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230022, Anhui, China;2.School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Precursor of nano - TiO_2 was prepared through stripping precipitation method with D2EHPA diluted by tetrachloride carbon as an extractant, and ammonia and ammonia - alcohol aqueous solution as a re - extractant and precipitator. This process was optimized by controlling mass transport process on the interfaces of microemulsions. Nano - TiO_2 obtained was characterized by SEM、XRD、Zeta potential devices. The result showed that catalytic performance was distinctly influenced by lowering temperature and concentration of ammonia aqueous, increasing concentration of ethanol auxiliary agent and varying calcinating temperature of TiO_2 sample. By stripping precipitation with ammonia and ammonia - alcohol, the optimum calcinating temperatures of TiO_2 were adjusted at 350 ℃ and at 450 ℃ respectively. The temperature and the optimum concentration of ammonia aqueous were 17.5 ℃ and 1:5 respectively. The higher concentration of auxiliary agent was more beneficial to forming smaller and more uniform TiO_2 particles. Compared with sol - gel method, directing precipitation method and stripping precipitation method with ammonia, this study showed that nano - TiO_2 prepared by stripping precipitation with ammonia - alcohol had not only a small and uniform grain, but also a high efficient photocatalytic activity, and the removal efficiency of methylene blue illuminated for 60 min with TiO_2 by stripping precipitation with ammonia - alcohol was above 85%.

Key words: inorganic non - metallic materials; stripping precipitation; nano - TiO_2; photocatalytic

收稿日期:2008 - 05 - 27

基金项目:国家自然科学基金项目(20506002);合肥学院自然科学资金资助项目(07KY006ZR)。

作者简介:张凌云(1975—),男,安徽省合肥市人,工学硕士,助理研究员,主要从事工业催化方面的研究。

0 引言

光催化氧化技术在有机废水和废气处理领域显示出巨大潜力，它可以将有机污染物完全降解为二氧化碳、水和其他无机物，其中纳米 TiO_2 以其价廉、无二次污染、光化学性质稳定、光催化活性高等优点获得了广泛研究[1,2]。目前，人们已积极探索了各种制备 TiO_2 光催化剂的方法，如溶胶 - 凝胶法[3]、沉淀法[4]、气相沉积法[5]等，但它们普遍存在制备工艺条件难以控制，制备费用高、粉体颗粒均匀性差等问题，因此寻找工艺条件可控且可大规模工业化生产纳米 TiO_2 的新技术正成为研究的热点。

反萃相界面沉淀法能够制取超细过渡系金属化合物粉体，并且具有反应条件易于控制，制备的纳米粒子均匀且分散性好，具有工业化可行性特点[6]。本研究利用反萃沉淀法制备纳米二氧化钛粉体，对煅烧温度、反萃条件等进行了较系统的探讨，并与其它方式制备的催化剂的光催化活性进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 光催化剂 TiO_2 的制备

直接沉淀法：取 22.50 mL 钛酸四丁酯，强烈搅拌下用 140.0 mL 氨水(1:1)缓慢滴加，取沉淀物，纳滤，并用大量去离子水冲洗干净后，于 85 ℃下干燥，一定温度下煅烧 2.0 h，程序升温速率 1.5 ℃/min。

反萃沉淀法：取直接沉淀法中未干燥的沉淀物，用 360.0 mL 硝酸溶液(6.0 mol/mL，浓硝酸：水 = 2:3)充分溶解，过滤后取液相，在常温下，用 360.0 mL 有机相(D2EHPA：CCl_4 = 1:3)萃取 3.0 h，取下层有机相。在强烈搅拌下，用一定浓度的氨水或氨 - 乙醇溶液，在一定温度下缓慢加入有机相，进行反萃。陈化一定时间后，取沉淀物纳滤，并用大量的去离子水和一定量的无水乙醇反复清洗干净后，于 85 ℃下干燥，一定温度下煅烧 2.0 h，程序反升温速率 1.5 ℃/min。

1.2 光催化剂 TiO_2 的表征

采用北京化学仪器厂的 4 - II 型热重 - 差热分析仪进行热重 - 差热分析，确定前驱物煅烧温度。加热速率：10 ℃/min，空气气氛。晶型和晶粒粒径分析使用荷兰 PaNalytical 公司 X'Pert Pro MPD X - 射线衍射仪进行，选用 C_UK_α 辐射，扫描范围 $2\theta = 10° \sim 90°$、阶宽 0.02°、步速 4 (°)/min，晶型的判定主要是通过测得衍射峰位置的 2θ 值与 JCPDS 卡片进行对比得到，晶粒粒径分析采用 Scherrer 公式进行计算。采用布鲁克海文公司的 Zeta 电位仪进行颗粒粒度分析，测得颗粒平均粒度。采用日本电子公司生产的 JSM7401F 型扫描电子显微镜进行分析，直接观察颗粒粒度的大小和颗粒的团聚情况。采用 Quantachrome 公司产的 NOVA400 系列 BET 测定仪进行比表面积测定。

1.3 光催化剂 TiO_2 的活性评价

采用配制的亚甲基蓝溶液作为光催化活性评价的模拟物，在循环式浆态光催化反应器[7]中反应间歇式进行。将光催化剂和模拟物水溶液混合均匀，待体系充分吸附后，开启紫外光源进行实验。实验一定时间后取样进行吸光度分析。分光光度计采用上海 UNICO 公司的 UV - 2102PC 紫外 - 可见光分光光度计，进行全波段扫描，扫描波长范围 100 ~ 900 nm，确定了亚甲基蓝溶液检测波长为 665 nm。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 催化剂煅烧温度的确定

图 1 为氨水反萃制备的纳米 TiO_2 前驱体的 TG - DTA 曲线。由图 1 中 TG 曲线可知，在 300 ℃之前阶段样品失重较大，这是由前驱体中含有大量的吸附水及挥发性有机物引起的；在 300 ℃以后失重开始趋于平缓，其原因主要包含两个方面：前一段失重可能主要是前驱体失去结构水的过程和残留表面有机物的氧化分解，而后一段失重则主要为无定型的 TiO_2 粒子部分晶化过程。

从图 1DTA 曲线可知，在 350 ~ 450 ℃范围出现一强的放热峰，峰顶位置在 390 ℃附近，其为无定型

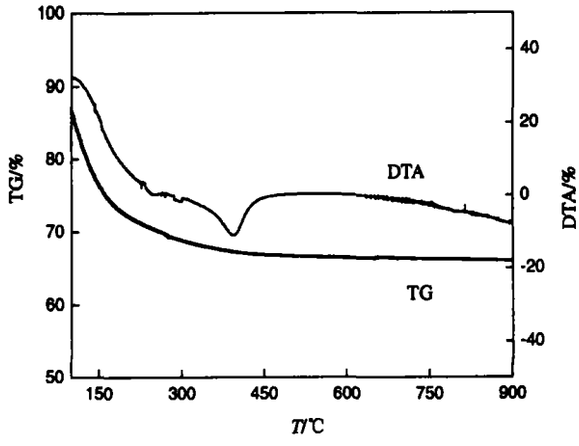


图 1 氨水反萃制备的二氧化钛热重 - 差热曲线

Fig.1 DTA - TG curve of TiO_2 prepared by stripping precipitation with ammonia

型的 TiO_2 粒子晶化为锐钛矿相的过程。这一放热峰一直持续到 400 ℃左右,之后 DTA 曲线没有出现任何吸热或放热峰,表明锐钛矿的晶化过程结束,在此温度范围应当出现从锐钛矿到金红石的相变峰,可能是由于锐钛矿与金红石相的相变相对于分解吸热量显得很小,并且这一相变过程是渐进的,所以 DTA 曲线上未出现明显的相变峰[8]。

图 2 为不同煅烧温度条件下,氨水反萃制备 TiO_2 的 XRD 谱图。从图 2 可知,TiO_2 在 300 ℃时已基本煅烧完全,锐钛矿已结晶完好,因此氨水反萃制备的纳米 TiO_2 的煅烧温度确定为 350 ℃。

图3为氨水 - 乙醇反萃制备的纳米 TiO_2 前驱体的 TG - DTA 曲线。与氨水反萃制备的纳米 TiO_2 前驱体的 TG - DTA 曲线相差很大。由图 3 可知,TG 曲线上存在两个较大的失重区域:100 ~ 200 ℃和 200 ~ 460 ℃;而 DTA 曲线上呈现一个吸热峰(100 ~ 170 ℃)和两个强放热峰(200 ~ 360 ℃和 360 ~ 500 ℃)。在 300 ℃之前阶段样品失重是由前驱体中含有大量的吸附水及挥发性有机物引起的;在 200 ~ 360 ℃范围出现的放热峰(峰顶位置在 240 ℃附近)为前驱体中残留的有机物氧化燃烧放出的燃烧热所致;在 360 ~ 500 ℃范围出现一强的放热峰(峰顶位置在 450 ℃附近)为无定型的 TiO_2 粒子晶化为锐钛矿相的过程,此峰持续到 500 ℃左右,表明锐钛矿的晶化过程结束。与图 1 对比可以发现,氨水 - 乙醇反萃制备的纳米 TiO_2 的锐钛矿相形成温度高,从图 4 可知,在 450 ℃下煅烧后,晶型已转化完全,因此氨水 - 乙醇反萃时煅烧温度选为 450 ℃。

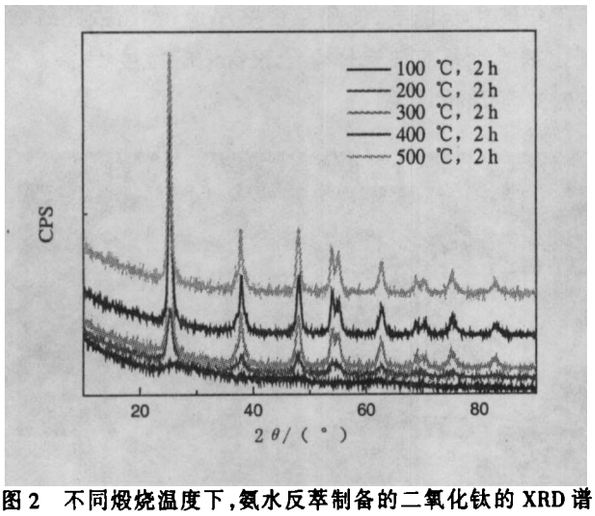


图 2　不同煅烧温度下,氨水反萃制备的二氧化钛的 XRD 谱图

Fig.2　XRD spectrum of TiO_2 prepared by stripping precipitation with ammonia at different calcinating temperatures

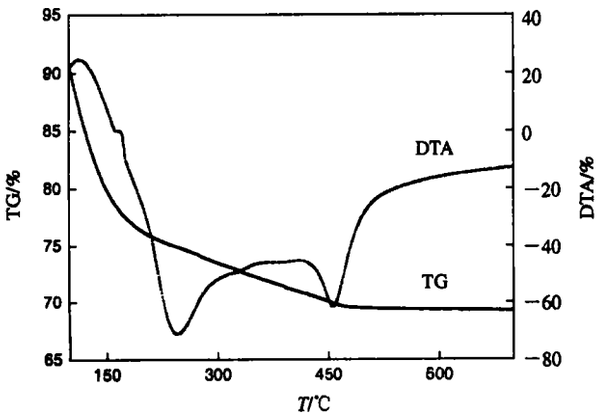


图 3　氨水 - 乙醇反萃制备纳米 TiO_2 热重 - 差热曲线

Fig.3　DTA - TG curve of TiO_2 prepared by stripping precipitation with ammonia - alcohol

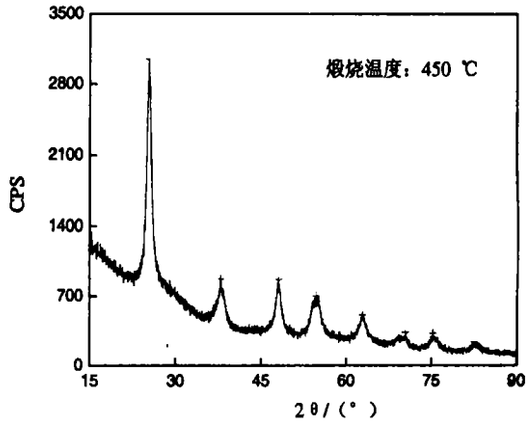


图 4　在 450 ℃的煅烧温度下,氨水 - 乙醇反萃制备的 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig.4　XRD spectrum of TiO_2 prepared by stripping precipitation with ammonia - alcohol at calcinating temperatures of 450 ℃

2.2　反萃条件对 TiO_2 催化剂制备的影响

2.2.1　反萃时氨水浓度的影响

表 1 为不同氨水浓度反萃制备的二氧化钛的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度。从表 1 可知,随着反萃时氨水浓度的降低,催化剂的晶粒粒径和颗粒粒度减小。当氨水在将钛离子从 D2EHPA 有机相中反萃出来的时候,降低氨水的浓度可以降低水相主体与有机相主体两者界面的氨的浓度差,降低反应传质速率,使成核速率降低,从而使具有较高能量的晶核的团聚机会减少。随水含量的增大,束缚水逐渐饱和,自由水的比例增大,界面强度变小,粒子生长时间加长,缩合速率增加,使颗粒团聚能力增加,从而使颗粒

表 1 不同氨水浓度反萃制备的二氧化钛的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度

Table 1 Particle size, crystal grain diameter and half - peak width of TiO_2 prepared by stripping precipitation with different concentrations of ammonia

氨水浓度比 ($V_{ammonia}$: V_{water})	$B_{1/2}$/(°)	D_{101}/nm	D/nm	R^2
1:1	0.725 7	11.37	75.7	0.999
1:3	0.752 1	10.63	67.6	0.999
1:5	0.683 1	10.30	63.4	0.998

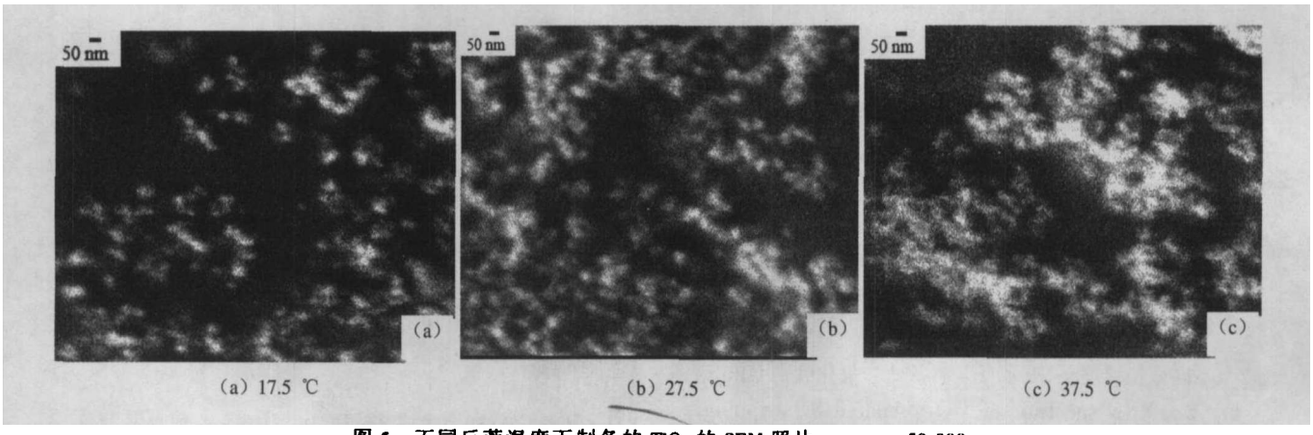
注：$B_{1/2}$—半高宽；D_{101}—晶粒粒径；D—颗粒粒度；R^2—相关系数。下同

粒度增大。因而随着反萃剂氨水浓度的降低，改变催化剂颗粒粒度应综合考虑这两种作用效果[9]。

2.2.2 反萃制备温度的影响

图 5 为不同反萃温度下制备的 TiO_2 的 SEM 照片，表 2 为不同反萃温度下制备的 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度。从图 5 和表 2 可知，随着反萃温度的提高，催化剂的粒度发生明显的改变，在 17.5 ℃时，TiO_2 颗粒较小，分散均匀，随温度升高，颗粒明显长大，开始形成团聚。这是因为颗粒粒度的大小决定于晶粒成核速度和晶粒生长速率，一般来说过饱和度对晶粒成核速度的影响比对晶粒生长速度的影响大的多。当温度很低时，一方面虽然过饱和度可以很大，但溶质分子的能量很低，难以克服核化势垒的束缚而凝聚成核胚，且液态中分子向核胚扩散速率很小，所以晶粒的成核速度很小，不利于形成细小晶粒；另一方面，温度低时，生长速度小，又利于形成细小晶粒。当两者达到一种平衡状态，即最佳温度时，可以得到细小的晶体。继续提高温度，一方面引起过饱和度的下降，晶粒的成核速度趋于下降，同时温度提高，也易引起溶液中分子动能增加过快，从而不利于形成稳定的小晶粒，并且大大加速了晶粒的生长速度，使晶粒粒度迅速增大，因此对于催化剂的制备应该选择一个较合适的温度[10]。

2.2.3 助剂的影响



(a) 17.5 ℃ (b) 27.5 ℃ (c) 37.5 ℃

图 5 不同反萃温度下制备的 TiO_2 的 SEM 照片 ×50 000

Fig.5 SEM micrographs of TiO_2 prepared at different temperatures

表 2 不同反萃温度下制备的 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度

Table 2 Particle size, crystal grain diameter and half - peak width of TiO_2 prepared by stripping precipitation at different temperatures

t/℃	$B_{1/2}$/(°)	D_{101}/nm	D/nm	R^2
17.5	0.770 3	10.38	53.2	0.998
27.5	0.752 2	10.63	67.6	0.999
37.5	0.731 0	10.92	75.4	0.998

图 6 为不同浓度助剂制备的 TiO_2 的 SEM 照片，表 3 为不同浓度助剂制备的 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度。从图 6 和表 3 知道，用乙醇作为助剂，代替水稀释氨水具有良好的效果，且随氨水 - 乙醇溶液中乙醇量的增加，颗粒的粒度明显下降，颗粒分散性和均匀性也趋于变好。这是由于 TiO_2 超细粒子的粒径和颗粒粒度随水用量改变而改变，乙醇作为助剂，可减少自由水的含量，以减小颗粒的缩合速率和团聚速率，并使颗粒之间碰撞的几率减小，从而获得分散性均匀的纳米粒子[11]。

2.3 制备方式对纳米 TiO_2 催化剂的影响

2.3.1 对颗粒粒度和晶粒粒径的影响

图 7 为不同制备方式制备的 TiO_2 的 SEM 照片，表 4 为制备方式对 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和比表面积的影响。从图 7 和表 4 可知，采用氨水反萃法和氨水 - 乙醇反萃法得到的二氧化钛颗粒粒度比溶胶 - 凝胶法和直接沉淀法要小，且大小分布更加均匀。这是由于对于溶胶 - 凝胶法，在干燥过程中，凝胶易胶联，且易收缩，可将气体挥发后留下的

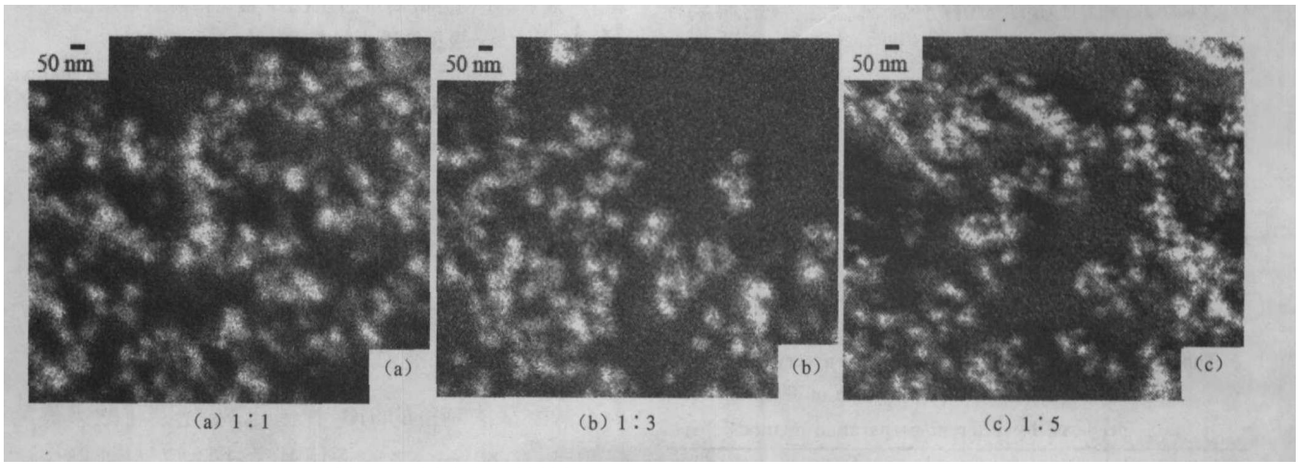


图 6　不同浓度助剂制备的 TiO_2 的 SEM 照片　　×50 000

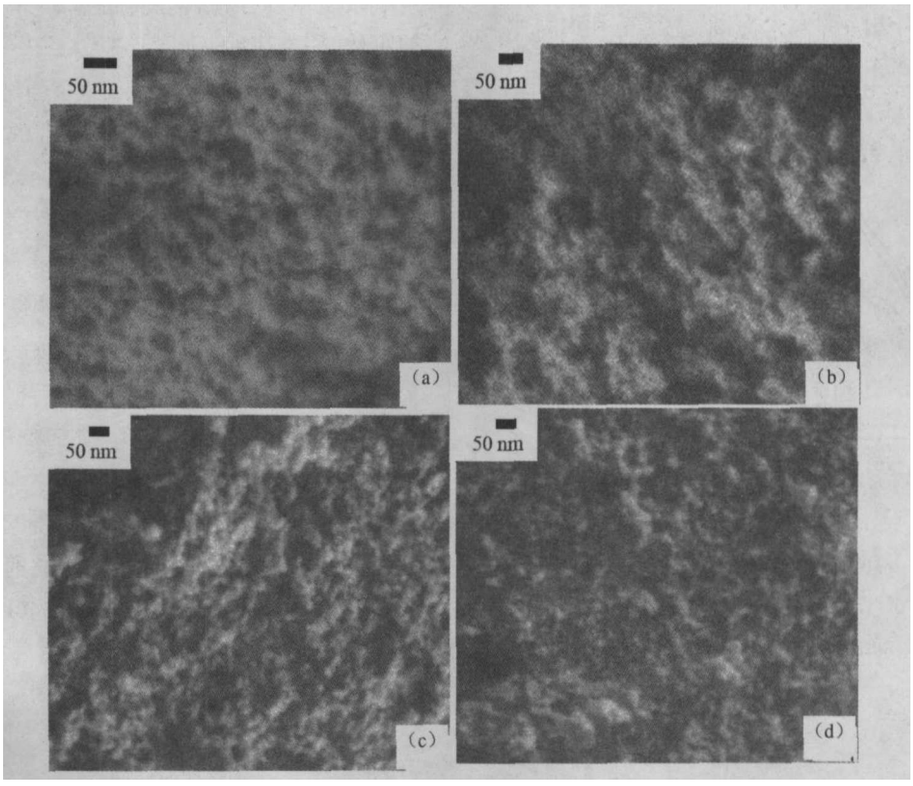
Fig.6　SEM micrographs of TiO_2 prepared with different concentrations of auxiliary agent

表 3　不同浓度助剂制备的 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和颗粒粒度

Table 3　Particle size, crystal grain diameter and half-peak width of TiO_2 prepared by stripping precipitation with different concentrations of auxiliary agent

助剂浓度比 ($V_{ammonia}$∶$V_{alcohol}$)	$B_{1/2}$/(°)	D_{101}/nm	D/nm	R^2
1∶1	0.844 0	9.45	56.7	0.994
1∶3	0.885 4	9.04	51.5	0.997
1∶5	0.918 4	8.68	44.4	0.998

微孔堵塞,形成硬团聚,因而形成的颗粒粒度较大,比表面积较小。采用氨水直接沉淀法得到的颗粒粒径和比表面积虽然与反萃法得到的数据区别不大,但从图 7 可知,直接沉淀法得到的颗粒粒度大小分布不均匀。相比较几种方法,氨水-乙醇反萃法制备的颗粒从分散性和均匀性都比其它几种方法要好,这是由于在沉淀过程中,沉淀物易含有大量的水。一般认为,二氧化钛水相沉淀物是以水合二氧



(a) 溶胶-凝胶法; (b) 直接沉淀法; (c) 氨水反萃法; (d) 氨水-乙醇反萃法

图 7　不同制备方式制备的 TiO_2 的 SEM 照片　　×50 000

Fig.7　SEM micrographs of TiO_2 prepared by different preparation methods

化钛($TiO_2 \cdot xH_2O$)的形式存在。水分子与金属离子之间以多种形态进行结合,正是由于大量水的存在使颗粒形成硬团聚。当以无水乙醇取代一部分自由水后,乙醇的乙氧基可以取代羟基与钛离子结合,在颗粒表面形成保护层,从而起到位阻作用,使颗粒分散均匀[12]。

表4 制备方式对 TiO_2 的半峰宽度、晶粒粒径和比表面积的影响

Table 4 Contrast of specific surface area, crystal grain diameter and half-peak width of TiO_2 prepared by different preparation methods

制备方法	$B_{1/2}$/(°)	D_{101}/nm	$S/m^2 \cdot g^{-1}$	R^2
溶胶-凝胶法	1.621 5	12.83	35.83	0.997
直接沉淀法	0.664 1	12.44	112.96	0.998
氨水反萃法	0.763 6	10.43	114.44	0.998
氨水-乙醇反萃法	0.935 4	8.54	114.98	0.992

注:S—比表面积

2.3.2 光催化氧化活性的对比

用不同的方式制得的 TiO_2 颗粒作为催化剂,以亚甲基蓝作为模拟污染物进行光催化降解试验,取反应的前25 min进行一级反应动力学拟合,结果见图8和表5。可以看出在只有紫外光无光催化剂的空白实验中,亚甲基蓝光分解很少,当加入光催化剂后,亚甲基蓝的去除率大大提高,尤其是利用氨水-乙醇反萃法制备的 TiO_2 光催化剂,光催化效果最为明显,在60 min之内亚甲基蓝去除率达到85%以上,远高于溶胶-凝胶法的69%和直接沉淀法的75%,动力学研究发现半衰期由14.00 min增加到24.07 min(见表5)。这是由于光催化反应是由催化剂表面的光生电子和空穴与催化剂表面吸附的物质间发生的氧化-还原反应,因此催化剂的颗粒粒度小、比表面大,可产生大量的光生电子和空穴,有利于有机物的吸附,从而提高光催化反应的速率[13]。

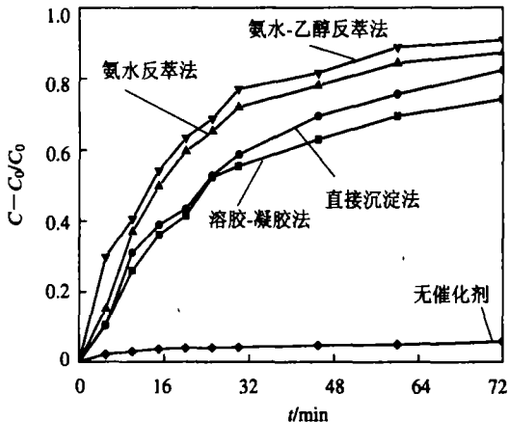


图8 不同制备方式制备的二氧化钛对光催化活性的影响

Fig.8 Effect of TiO_2 prepared by different preparation methods on the photocatalytic activity

表5 不同方式制备的 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝的一级反应动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of the photocatalytic degradation of methylene blue with TiO_2 prepared by different preparation methods

制备方法	$C_{TiO_2}/g \cdot L^{-1}$	k_{ap}/min^{-1}	$t_{0.5}$/min	R^2
溶胶-凝胶法	0.20	0.028 8	24.07	0.991
直接沉淀法	0.20	0.030 5	22.73	0.976
氨水反萃法	0.20	0.043 9	15.79	0.992
氨水-乙醇反萃法	0.20	0.049 5	14.00	0.979

3 结论

本工作在 D2EHPA-CCl_4/$TiO(NO_3)_2$ 体系中利用氨水反萃界面沉淀法制备了纳米 TiO_2 催化剂的前驱体,研究表明:

(1)通过热重-差热和X衍射分析,得到氨水反萃法和氨水-乙醇反萃法制备的纳米 TiO_2 的煅烧温度分别为350 ℃和450 ℃。

(2)反萃条件对催化剂的颗粒度影响很大,在实验条件下,最佳的氨水浓度比为1:5,最佳制备温度为17.5 ℃;由氨水-乙醇溶液构成的反萃剂中,乙醇含量越高,越有利于生成小颗粒的 TiO_2 前驱体。

(3)对比 TiO_2 的不同制备工艺发现,用氨水-乙醇反萃工艺制备的 TiO_2 颗粒粒度最小,分散均匀,光催化活性最高,60 min时亚甲基蓝去除率达到85%以上,而用溶胶-凝胶法制得的 TiO_2 光催化活性最差,去除率仅69%;取反应的前25 min进行一级反应动力学拟合表明半衰期由14.00 min增加到24.07 min。

参考文献:

[1] Bhatkhande D S, Pangarker V G, Beenackers A A C M. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - a Review[J]. J Chem. Technol. Biotechnol, 2002, 77: 102-16.

[2] Zhang Wenbin, Zhou Yan. Research Advdnce of Nanometer TiO_2 Photocatalysis[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2005, 26(4): 26-33.

(张文彬,周　燕．纳米 TiO_2 光催化研究进展[J].钢铁钒钛,2005,26(4):26 - 33.)

[3] Li Guiyun, Ma Jiangquan, Li Hongdao, *et al*. Photocatalytic Decomposition of Phenol on TiO_2 Film/γ - Al_2O_3 and TiO_2 Powder[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities,2001,15(2): 187 - 190.
(李桂云,马江权,栗洪道,等．在薄膜 $TiO_2/\gamma - Al_2O_3$ 和粉末 TiO_2 上光催化降解苯酚的研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(2): 187 - 190.)

[4] Wang Guoguang, Wang Jianguo, Mao Wenqu, *et al*. Structure and Electrochemical Performance of $LiNiyCo_{0.1-y}Mn_{1.9}O_4$ Cathode Materials Prepared by a Precipitation Method[J]. Acta Physico - chimica Sinica, 2005, 21(11): 1285 - 1290.

[5] Karches M. Plasma - CVD - coated Glass Beads as Photocatalyst for Water Decontamination[J]. Catalysis Today, 2002, 72: 267 - 279.

[6] Zhang Dongxiang, Liao Yunzhi, Tu Yun, *et al*. Preparation of Ultrafine Copper Oxide Powder Using Precipitation on the Interfaces of Microemulsions[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2005, 25(5): 466 - 470.
(张东翔,廖云志,涂　昀,等. 相界面传质微乳液法制备氧化铜超细粉体[J].北京理工大学学报, 2005, 25(5): 466 - 470.)

[7] Zhang Dongxiang, Zhang Lingyun, Li Hansheng. Photocatalytic Oxidation Performance and Kinetics of Simulated Organic Wastewater in Circulating Slurry Photocatalytic Reactor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(5): 1159 - 1165.
(张东翔,张凌云,黎汉生.浆态光催化反应器有机模拟废水光催化氧化特性与动力学[J].化工学报, 2006, 57(5): 1159 - 1165.)

[8] Chen Songzhe, Zhong Shunhe, Xiao Xiufen. Photo - Stimulated Surface Reaction for Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Water on Cu/WO_3 - NiO[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(1): 67 - 72.
(陈崧哲,钟顺和,肖秀芬. Cu/WO_3 - NiO 上光促表面催化二氧化碳与水合成甲醇反应的规律[J].催化学报,2003, 24(1): 67 - 72.)

[9] Wang Zuyun, Zhang Fengbao, Xia Baolin. Characterization and Photocatalytic Performance of TiO_2 Ultrafine Particles Prepared with Microemulsion Method [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(4): 253 - 256.
(王祖鹓, 张凤宝, 夏宝林.TiO_2 超细粒子的微乳法制备、表征及性能研究[J].精细化工, 2004, 21(4): 253 - 256.)

[10] Ju Xingsong, Huang Pei, Xu Nanping, *et al*. Studies on the Preparation of Mesoporous Titania Membrane by the Reversed Micelle Method[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 202: 63 - 71.

[11] Arriagada F J, Osseo - Asare K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water - in Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 211: 210 - 220.

[12] Kim E J, Hahn S H. Microstructure and Photoactivity of Titania Nanoparticles Prepared in Nonionic W/O Microemulsions[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 303: 24 - 29.

[13] Nam W, Kim J, Han G. Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in a Three - phase Fluidized Bed Reactor[J]. Chemosphere, 2002, 47: 1019 - 1024.

编辑　余文华

本刊版权声明

为了促进期刊信息的交流,提高科技期刊文献的利用率,加速科技文化知识的传播,我刊在已入网"万方数据 - 数字化期刊群"、"CNKI 中国期刊全文数据库"、"中文科技期刊数据库"、《中国学术期刊文摘》的基础上,正逐步走向国际化,现已分别被俄罗斯《文摘杂志》、美国《剑桥科学文摘》、美国《化学文摘》和波兰《哥白尼索引》等著名数据库收录,所有向本刊投稿并录用的稿件,其论文发表后出版权即属于编辑部所有(包括纸型出版权;光盘、网络等电子版出版权),由编辑部统一纳入上述数据库中。凡有不同意者,来稿时请注明。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

欢迎读者上网查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友给我刊提出宝贵意见、建议。