

文章编号: 1004-0609(2005)05-0817-06

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒及其光催化性能<sup>①</sup>

钱东<sup>1, 2, 3</sup>, 闫早学<sup>1</sup>, 石毛<sup>1</sup>, 陈启元<sup>1</sup>, 卢周广<sup>1</sup>, 黄可龙<sup>1</sup>, 刘咏<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

3. 中国石化催化剂长岭分公司, 岳阳 414012)

**摘要:** 考察了通过溶胶-凝胶法进行过渡金属( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$ ) 和稀土元素( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$ ) 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的光催化活性, 以及通过超声波处理反应过程中的溶胶所制备得到的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的光催化活性。结果表明: 0.5%  $\text{Sn}^{4+}$ 、0.5%  $\text{La}^{3+}$ 、0.5%  $\text{Y}^{3+}$  和 0.5%  $\text{Eu}^{3+}$  (质量分数) 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒在降解甲基橙溶液的反应中, 其光催化活性提高 2%~7%; 其它的掺杂则使  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的光催化活性降低 0.5%~25%; 在  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的制备过程中, 对溶胶进行超声辐照可使其光催化活性提高 15% 以上, 这是提高  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒光催化活性的一条新途径。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒; 溶胶-凝胶法; 过渡金属; 稀土元素; 掺杂; 超声辐照; 光催化活性

中图分类号: O 643; TF 123

文献标识码: A

## Sol-gel preparation and photocatalytic activities of $\text{TiO}_2$ nanoparticles

QIAN Dong<sup>1, 2, 3</sup>, YAN Zao-xue<sup>1</sup>, SHI Mao<sup>1</sup>,

CHEN Qi-yuan<sup>1</sup>, LU Zhou-guang<sup>1</sup>, HUANG Ke-long<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Sinopec Changling Catalyst Division, Yueyang 414012, China)

**Abstract:** The photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles doped with transition metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$ ) and rare-earth metal ions ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ) by sol-gel method and the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles obtained from the sol with ultrasonic irradiation during their sol-gel synthesis were investigated. The results show that the photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles doped with 0.5%  $\text{Sn}^{4+}$ , 0.5%  $\text{La}^{3+}$ , 0.5%  $\text{Y}^{3+}$  and 0.5%  $\text{Eu}^{3+}$  (mass fraction) increase 2%~7%, while photocatalytic activities doped by others decreases 0.5%~25% in the photocatalytic degradation of methylorange. The ultrasonic irradiation of the sol produced in the sol-gel synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles can enhance their photocatalytic activity above 15%, which is a novel way to improve the photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  nanoparticles; sol-gel; transition metal; rare earth metal; doping; ultrasonic irradiation; photocatalytic activity

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA2180041); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题

收稿日期: 2004-10-25; 修订日期: 2005-03-04

作者简介: 钱东(1967-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 钱东; 电话: 0731-8830886; 传真: 0731-8879616; E-mail: qiandong6@vip.sina.com

光催化是纳米半导体材料的一个重要性能。在众多纳米半导体光催化剂中, TiO<sub>2</sub> 以其光催化活性高、无毒、稳定性好、氧化能力强、成本低等特点成为当前最具有应用潜力的半导体光催化剂, 尤其是在环境治理领域中展现出广阔的应用前景, 成为当前纳米技术研究的重点和热点。

TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备方法主要有气溶胶法<sup>[1]</sup>、化学气相沉积法<sup>[2]</sup>、燃烧法<sup>[3]</sup>、沉淀法<sup>[4]</sup>、水解法<sup>[5]</sup>、水热法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>和高能球磨法<sup>[8]</sup>。其中纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶法具有制备条件易控、操作便利、产品纯度高、化学均匀性好、颗粒细、烧结温度低等优点, 已成为制备高质量纳米粉体最常用的方法<sup>[9]</sup>。

如何改善纳米半导体的光催化活性, 是半导体光催化研究领域的中心问题之一。目前通常采用过渡金属和稀土元素掺杂以及在半导体光催化剂表面沉积贵金属或贵金属氧化物等方法。然而一些报道的结果却不一致, 对相同元素的改性有时得出相反的结论。

本文作者考察了通过溶胶-凝胶法进行过渡金属和稀土元素掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性, 以及通过超声波处理反应过程中的溶胶所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

试剂: 钛酸丁酯(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti(CP)、无水乙醇(AR)、盐酸(AR)、三乙醇胺(AR)、冰醋酸(AR)、硫酸铁(AR)、氯化亚锡(CP)、硫酸锌(AR)、硫酸镍(CP)、硫酸钴(CP)、氧化镧 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AR)、氧化钕 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AR)、氧化镨 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(AR)、硫酸铈(CP)、氧化钆 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.9%)、氧化钇 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.99%)、氧化铽 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(纯度 99.9%)、氧化镱(纯度 99.9%)、氧化铈 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.9%)、氧化铕 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.9%) 等。

仪器: BRANSON 8500 超声仪(Branson)、自制光催化反应器(长 200 mm, 外径 70 mm, 内径 35 mm 的中空圆柱体)、8 W 高硼紫外线灯管、UV-1601P 紫外-可见光分光光度计(SHIMACZU)、SIZMENS D-500 X 射线衍射仪(SIZMENS)、HITACHI H-800 透射电镜(HITACHI)、LD4-2 离心机、箱型电阻炉、POWER-2000 工业级智能控制器(中南工业大学制)等。

### 1.2 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒

室温下将 10 mL 钛酸丁酯缓慢倒入 60 mL 无水乙醇中, 混合均匀得溶液(1); 再将 30 mL 无水乙醇和 1 mL 盐酸在剧烈搅拌的条件下与 10 mL 二次蒸馏水充分混合得溶液(2)。将溶液(2)于剧烈搅拌下缓慢滴入溶液(1)中, 约 15 min 滴完, 然后继续搅拌 15 min, 将反应物由三口瓶转入一洁净烧杯中, 静置 15 h, 再于 70 °C 下红外线干燥 10 h 后进行焙烧。焙烧具体过程: 常温下以 3 °C/min 升温至 250 °C, 保温 1 h 后, 继续以 5 °C/min 升温到 450 °C, 并保温 5.5 h 后取出。焙烧后的固体经研磨即得 TiO<sub>2</sub> 粉体。

图 1 和图 2 所示分别为 TiO<sub>2</sub> 粉末的 X 射线衍射谱和 TEM 图。由样品的 X 射线衍射谱(见图 1)

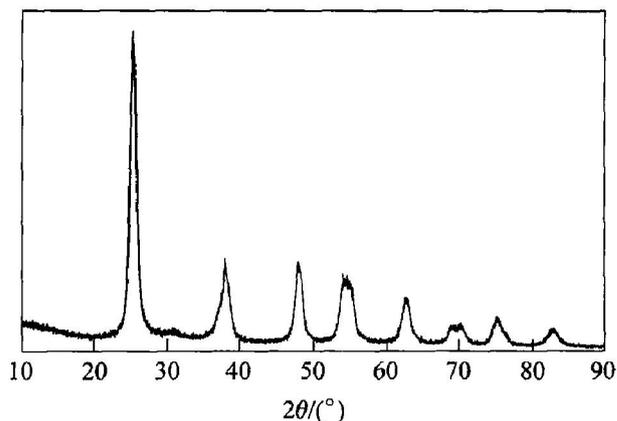


图 1 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

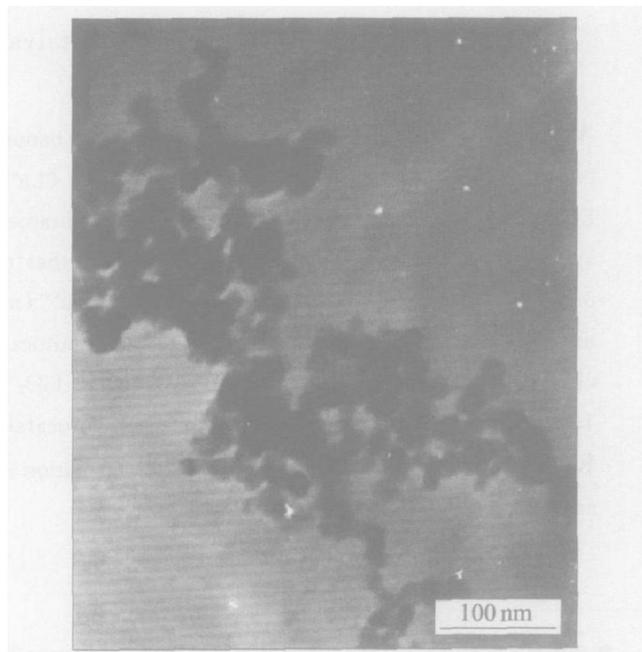


图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

表明, 所制得的粉体为锐钛型 TiO<sub>2</sub> 颗粒。由图 2 可见, 所制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的粒径为 12~40 nm, 平均粒径约为 25 nm, 而通过 Scherrer 公式根据 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 X 射线衍射谱计算得到其平均粒径约为 21 nm, 与图 2 吻合得比较好。

### 1.3 溶胶-凝胶法制备掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒

室温下将 10 mL 钛酸丁酯缓慢倒入 60 mL 无水乙醇中, 混合均匀得溶液(1); 再将一定量掺杂元素(掺杂元素的含量为 0.5%)溶于 1 mL 盐酸、30 mL 无水乙醇和 10 mL 二次蒸馏水的混合液(2)中(对一些较难溶解的掺杂元素, 适当增加少量的盐酸或二次蒸馏水)。将溶液(2)于剧烈搅拌下缓慢滴入溶液(1)中, 约 15 min 滴完, 继续搅拌 15 min, 然后将反应物转入一洁净烧杯中, 静置陈化 4 d 后将产物于 70 °C 下红外线干燥 10 h, 再将产物在 450 °C 下于马弗炉中煅烧 10 h, 经研磨即得 TiO<sub>2</sub> 掺杂粉体。

### 1.4 产品光催化活性的测定

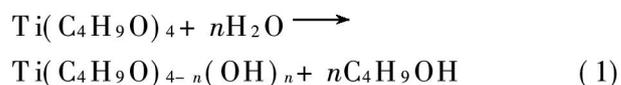
甲基橙是一种较难降解的有色化合物, 其水溶液随 pH 值不同, 具有多种偶氮和醌式结构染料化合物的主体结构。因此, 以其作为染料光催化降解模型化合物具有一定的代表性<sup>[10, 11]</sup>。产品光催化活性的测定过程: 称取 0.05 g 的 TiO<sub>2</sub> 或掺杂粉体加入装有浓度为 20 mg/L 的 50 mL 甲基橙水溶液中, 经超声分散后, 置于自制石英光催化反应容器中(光催化反应光源为 8 W 高硼紫外线灯管), 光催化反应 20 min 后, 离心分离, 取上层清液, 通过紫外-可见分光光度计分析测定其 465 nm 处吸光度的值。

甲基橙溶液浓度为 0~45 mg/L, 与吸光度呈良好的线性关系<sup>[10, 11]</sup>, 因此, 可用相对吸光度值的变化来表征不同 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的相对活性。

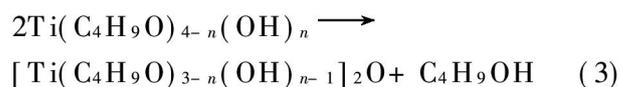
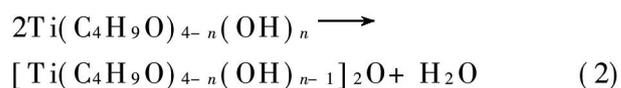
## 2 结果与讨论

### 2.1 冰醋酸和盐酸的加入量对凝胶时间的影响

通常认为<sup>[7, 12]</sup>, 在溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 过程中, 钛酸丁酯遇水首先发生水解反应:



Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub> 一形成, 接着就发生缩聚反应:



在水解和缩聚的起始阶段可得到溶胶, 进一步缩聚就可得到凝胶, 再经加热或其他方法除去溶剂便可得到纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。

尹荔松等<sup>[13]</sup>比较系统地对溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 过程中不同的加水方式、加水量、pH 值、乙醇量、水解温度对胶凝时间的影响进行了研究, 而对冰醋酸和盐酸的加入量却没有进行具体的研究, 本研究对此进行了进一步的研究。

在实验中, 除冰醋酸和盐酸的加入量按表 1 外, 其他实验条件均如上述。实验中胶凝时间的计算是从溶液(2)与溶液(1)接触开始, 至得到的胶体倾斜时失去流动性为止。冰醋酸和盐酸的加入量对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒制备过程中胶凝时间的影响如表 1 所列。

表 1 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒各原料的量对胶凝时间的影响

**Table 1** Influence of volume for different initial materials on gel time during sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

$V((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti})/$ mL	$V(\text{HCl})/$ mL	$V(\text{HAc})/$ mL	$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/$ mL	$V(\text{H}_2\text{O})/$ mL	Gel time/ min
10	0	4	90	10	34
10	0	6	90	10	47
10	0	8	90	10	250
10	0	10	90	10	> 6 000
10	1.0	0	90	10	32
10	1.5	0	90	10	59
10	2.0	0	90	10	> 6 000

在溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 的过程中, 如果不加入冰醋酸或盐酸, 钛酸丁酯与水发生的水解缩聚反应瞬间完成, 生成沉淀。从表 1 可看出, 冰醋酸或盐酸的加入, 可抑制钛酸丁酯水解缩聚反应的进程, 且随其加入量的增加, 胶凝时间就越长, 盐酸的影响效果比冰醋酸要显著, 因此, 用冰醋酸来控制钛酸丁酯的水解和缩聚反应要方便些。陈建军<sup>[14]</sup>通过实验发现, 加入冰醋酸制得 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性比加入盐酸的要高。

### 2.2 稀土掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响

按上述方法制备了含量为 0.5% (质量分数) 的稀土元素 La<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 和 Dy<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 其光催化降解甲基橙溶液的反应活性如表 2 所列。

表 2 稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性

**Table 2** Photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with rare earth ions

Sample	Rare earth ion doped	Absorbance	Change of absorbance* / %
A	—	0.755 2	
B	La <sup>3+</sup>	0.703 8	- 6.8
C	Pr <sup>3+</sup>	0.779 1	3.2
D	Nd <sup>3+</sup>	0.759 7	0.6
E	Ce <sup>4+</sup>	0.793 2	5.0
F	Sm <sup>3+</sup>	0.768 1	1.7
G	Tb <sup>3+</sup>	0.783 3	3.7
H	Eu <sup>3+</sup>	0.713 9	- 5.5
I	Gd <sup>3+</sup>	0.774 8	2.6
J	Y <sup>3+</sup>	0.709 6	- 6.0
K	Dy <sup>3+</sup>	0.804 9	6.6

\* —Change of absorbance is in term of Sample A without doping, which can represent the relative activity of catalyst.

从表 2 可看出, 在本研究中, 稀土掺杂并不能大幅度提高 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化降解甲基橙溶液的光催化活性。掺杂 La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 能使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性提高 5% ~ 7%, 其它则使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性降低 0.5% ~ 7%。关于稀土掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响机理, 不少研究者<sup>[14-16]</sup>都认为掺杂稀土元素可抑制或促进 TiO<sub>2</sub> 从锐钛型到金红石型的相变, 并抑制或促进 TiO<sub>2</sub> 颗粒粒径长大, 从而影响其光催化活性。

### 2.3 过渡金属掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响

按上述方法制备了含量为 0.5% (质量分数) 的过渡金属离子 Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 和 Sn<sup>4+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 其光催化降解甲基橙溶液的反应结果如表 3 所列。

表 3 过渡金属掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性

**Table 3** Photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with transition metal ions

Sample	Transition metal ion doped	Absorbance	Change of absorbance* / %
A	—	0.755 2	
B	Fe <sup>3+</sup>	0.845 7	12.0
C	Zn <sup>2+</sup>	0.880 5	16.6
D	Co <sup>2+</sup>	0.903 1	19.6
E	Ni <sup>2+</sup>	0.942 6	24.8
F	Cr <sup>3+</sup>	0.872 9	15.6
G	Sn <sup>4+</sup>	0.735 8	- 2.6

\* —Change of absorbance is in term of Sample A without doping, which can represent the relative activity of catalyst.

从表 3 可看出, 在本研究中, 除 Sn<sup>4+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化降解甲基橙溶液的光催化活性提高了 2.6% 外, Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 或 Cr<sup>3+</sup> 的掺杂则使其光催化活性降低了 12% ~ 25%。这一结果与陈建军<sup>[14]</sup>的实验结果大致相同。陈建军认为: Sn<sup>4+</sup> 掺杂能提高 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性是由于 Sn<sup>4+</sup> 明显有利于 TiO<sub>2</sub> 的细化, 并在较低温度下可延迟或阻碍 TiO<sub>2</sub> 从锐钛型到金红石型的相变, 同时经 Sn<sup>4+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面羟基密度增大, 酸性位增加, 在光反应过程中增加了反应中心。

文献[14-16]所报道的过渡金属和稀土元素掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响规律不一致, 且对其影响机理的争议也比较大。这可能是由于 TiO<sub>2</sub> 光催化的作用机理本身就相当复杂, 涉及面很广, 过渡金属和稀土元素掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的影响因素也很多, 随着 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备方法、所选择的评价光催化性能模型反应条件的不同, 得出的结论往往不一致, 这方面还需要进行大量更深入的基础研究, 以探讨 TiO<sub>2</sub> 光催化的作用机理、过渡金属和稀土元素掺杂的影响规律、有机物结构与 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的关系等。

## 2.4 经超声辐照制备得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性

在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备过程中, 将溶液(2)滴入溶液(1)得到的溶胶经不同时间的超声辐照制备 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 其光催化活性如表 4 所列。

表 4 经超声辐照制备得到 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性

Sample	Ultrasonic irradiation time/min	Absorbance	Change of absorbance* / %
A	—	0.755 2	
B	20	0.657 4	- 13.0
C	40	0.628 8	- 16.7
D	60	0.632 9	- 16.2

\* —Change of absorbance is in term of Sample A without sonicating, which can represent the relative activity of catalyst.

从表 4 可看出, 在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备过程中, 对溶胶进行超声辐照可有效地提高其光催化活性, 这与 Yu 等<sup>[17]</sup>的实验结果一致。这可能是由于超声辐照能促进钛有机酯盐的水解和 TiO<sub>2</sub> 凝胶更好的颗粒化。从表 4 还可看出, 对溶胶超声辐照 40 min 左右, 所制备得到的纳米颗粒的光催化活性最高, 但随着辐照时间的延长, 所制备得到的纳米颗粒的光催化活性反而有下降趋势。这可能是由于在超声辐照的初始阶段, 其空化作用极大地加速中间体的水解和聚合, 均相形成大量的晶核而得到较小的颗粒。但随着进一步的超声辐照, 由于空化作用产生的局部热使颗粒长大, 从而使所制备得到纳米颗粒的光催化活性有所下降。

## 3 结论

1) 在溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 过程中, 冰醋酸或盐酸的加入, 可抑制钛酸丁酯水解缩聚反应的进程。且随其加入量的增加, 胶凝时间也随之延长, 且盐酸的影响效果比冰醋酸更显著。

2) 稀土和过渡金属离子掺杂并不能大幅度提高 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化降解甲基橙溶液的光催化活性。除 Sn<sup>4+</sup>、La<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性略有提高外, 其它的均不同程度地使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光催化活性有所降低。

3) 在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备过程中, 对溶胶进行超声辐照可有效地提高其光催化活性, 这是提高 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒光催化活性的一条新途径。

## REFERENCES

- [1] 施利毅, 李春忠, 陈爱平, 等. 高温气溶胶反应器中制备纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的形态和结构[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(2): 151 - 155.  
SHI Lirui, LI Chunzhong, CHEN Aiping, et al. Morphology and structure of nanosized TiO<sub>2</sub> particles synthesized in high temperature aerosol reactor[J]. J East Chinese Univ Sci Technol, 1999, 25(2): 151 - 155.
- [2] 朱以华, 陈爱平, 李春忠, 等. 化学气相合成 TiO<sub>2</sub> 过程中的冷壁凝结机理[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(4): 382 - 385.  
ZHU Yihua, CHEN Aiping, LI Chunzhong, et al. Mechanism of powder deposition on cool wall during the process of chemical synthesis of TiO<sub>2</sub> in vapor phase[J]. J East Chinese Univ Sci Technol, 1999, 25(4): 382 - 385.
- [3] 于永丽, 翟秀静, 符岩, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的燃烧合成及其光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 831 - 835.  
YU Yongli, ZHAI Xiujing, FU Yan, et al. Combustion synthesis of nanosized titania and its photocatalytic activity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 831 - 835.
- [4] 赵敬哲, 王子忱, 刘艳华, 等. 液相一步合成金红石型超细 TiO<sub>2</sub>[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 467 - 469.  
ZHAO Jingzhe, WANG Zichen, LIU Yanhua, et al. Preparation of ultrafine rutile titania crystals by liquid method[J]. Chem J Chinese Univ, 1999, 20(3): 467 - 469.
- [5] 阎建辉, 黄可龙, 司士辉, 等. 单分散纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的水解溶胶制备法[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 788 - 792.  
YAN Jianhui, HUANG Kelong, SI Shihui, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO<sub>2</sub> by hydrolysis-sol method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 788 - 792.
- [6] 李燕. 金红石相 TiO<sub>2</sub> 纳米粉的水热合成[J]. 安徽建筑工业学院学报, 1997, 5(3): 54 - 56.  
LI Yan. Hydrothermal preparation of rutile-type TiO<sub>2</sub> nanopowder[J]. J Anhui Inst Architect, 1997, 5(3): 54 - 56.
- [7] Haro P E, Rodrigue T. Crystallization of nanosized titania particles prepared by the soft-gel process[J]. J Mater Res, 1994, 9(8): 2102 - 2108.
- [8] Qian D, Gerward L, Jiang J Z. Deformation induced

- reactions in ZnO and TiO<sub>2</sub>[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39 (16-17): 5389-5392.
- [9] Qian D, Jiang J Z, Hansen P L. Preparation of ZnO nanocrystals via ultrasonic irradiation[J]. *Chem Commun*, 2003(9): 1078-1079.
- [10] 王怡中, 符燕, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解[J]. *环境科学*, 1998, 19(1): 1-4.  
WANG Yizhong, FU Yuan, TANG Hong-xiao. Photocatalytic degradation of methyl orange in TiO<sub>2</sub> suspension [J]. *Environ Sci*, 1998, 19(1): 1-4.
- [11] 沈伟韧, 贺飞, 赵文宽, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的制备及光催化活性[J]. *武汉大学学报*, 1999, 45(4): 389-392.  
SHEN Weiren, HE Fei, ZHAO Wenkuan, et al. Preparation and photocatalytic activities of nanocrystalline titania[J]. *J Wuhan Univ*, 1999, 45(4): 389-392.
- [12] Ding X Z. Effect of hydrolysis water on the preparation of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process[J]. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14(1): 21-22.
- [13] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 的胶凝过程机理研究[J]. *功能材料*, 1999, 30(4): 407-409.  
YIN Lirong, ZHOU Qifa, TANG Xingui, et al. The mechanism of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> derived by sol-gel process[J]. *Funct Mater*, 1999, 30(4): 407-409.
- [14] 陈建军. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备、改性及其应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.  
CHEN Jianjun. Studies on the preparation, modification and applications of nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalyst[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [15] 岳林海, 水淼, 徐铸德, 等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. *浙江大学学报*, 2000, 27(1): 69-74.  
YUE Linghai, SHUI Miao, XU Zhunde, et al. The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO<sub>2</sub> rare earth oxides[J]. *J Zhejiang Univ*, 2000, 27(1): 69-74.
- [16] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子光催化剂-罗丹明 B 的光催化降解[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(6): 958-960.  
WANG Yanqin, ZHANG Li, CHENG Humin, et al. The photocatalytic properties of transition metal ion-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles-photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2000, 21(6): 958-960.
- [17] Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation[J]. *Chem Commun*, 2001, 19: 1942-1943.

(编辑 李艳红)