

掺杂纳米-TiO₂ 改性相变微胶囊壁的性能研究

蔡明建*, 王秀阁

(唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000)

摘要:以掺杂金属 Fe³⁺、Zr⁴⁺、Ce⁴⁺ 的 TiO₂ 纳米粒子及 TiO₂ 纳米粒子填充聚乙烯醇(PVA) 改性密胺甲醛树脂为微胶囊复合壁材, 以十四烷为芯材, 采用原位聚合法制备了掺杂 TiO₂ 纳米粒子填充 PVA 改性囊壁的相变微胶囊。考察了掺杂 TiO₂ 纳米粒子对微胶囊机械性能、热性能及表面形态的影响, 采用 FT-IR、TG 和 SEM 等方法对其进行了表征。结果表明, 当囊壁中均匀地掺杂纳米 TiO₂ 后, 微胶囊的机械强度增大, 芯材释放率减小。当壁材中 Fe³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 质量分数为 0.5% 时, 微胶囊破损率为 18.5%, 芯材 10 d 释放率为 22.6%。

关键词: 掺杂纳米 TiO₂; 三聚氰胺-甲醛树脂; 十四烷; 微胶囊

中图分类号: TQ326

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0106-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.024

Preparation and properties of phase change microcapsule wall modified by doped nano-TiO₂

CAI Ming-jian, WANG Xiu-ge

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

Abstract: Phase change microcapsules are prepared by in-situ polymerization, using melamine formaldehyde resin modified by polyvinyl alcohol filled with Fe³⁺, Zr⁴⁺ or Ce⁴⁺-doped nano-TiO₂ particles as the wall, and phase change material *n*-tetradecane as the core. Effects of the doped nano-TiO₂ particles on the mechanical property, thermal property and surface morphology of microcapsules are studied by FT-IR, TG and SEM. The results show that the mechanical strength of microcapsules will increase and the release rate of core material will decrease when the doped nano-TiO₂ particles are dispersed evenly in the wall material of microcapsules. The cracking ratio of microcapsules is 18.5% and the release rate of core material is 22.6% in ten days when the mass fraction of Fe³⁺-doped nano-TiO₂ in wall material of microcapsules is 0.5%.

Key words: doped nano-TiO₂; melamine-formaldehyde resin; tetradecane; microcapsule

相变储能材料具有存储热能、控制释放、节约能源的作用^[1-3]。微胶囊技术是将固体、液体或气体包埋并封存在一种微型胶囊容器内成为一种固体微粒的技术。微胶囊技术不仅可以避免芯材同外界的直接接触, 同时还能解决芯材易泄露、挥发释放过快以及存储、运输及使用等问题, 在航空航天、建筑节能、纺织调温、药物缓释等领域有着广泛的应用^[4-6]。

正十四烷固液相变温度为 5.8℃, 为人体能接受的温度, 是理想的居室、纺织、航天等储能材料。但正十四烷常温下是液体且与介质接触传热面积小, 给运输、存储和使用带来诸多不便。解决这些问题的关键就是将正十四烷微胶囊化, 微胶囊化后既可以增大传热面积, 又能克服运输、存储等问题。

三聚氰胺(密胺)甲醛树脂常用作相变储能微胶囊的壁材, 但由于其刚性较大, 缺乏韧性, 做成的微胶囊机械强度不高, 容易破损。此外, 三聚氰胺甲

醛树脂的密封性能较差, 这些均影响微胶囊的应用效果。采用纳米粒子和高分子形成复合物可以增强高分子的机械性能^[8-10], 是改善高分子使用缺点的较好方法。

笔者采用原位聚合法, 以掺杂了无机金属离子的 TiO₂ 纳米粒子填充聚乙烯醇改性的密胺甲醛树脂为复合壁材, 以香精为芯材, 制备香精微胶囊, 并对不同种类的掺杂金属离子 TiO₂ 纳米粒子制备的微胶囊的形貌、释放速率、机械性能进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

正十四烷, 化学纯, 抚顺北源精细化工有限公司生产; 其他化学试剂均为分析纯, 天津光复科技发展有限公司生产。生物显微镜(XSP-02), 宁波凤凰光学仪器有限公司生产; 傅里叶红外光谱仪(Tensor-

收稿日期: 2018-01-26; 修回日期: 2018-04-07

基金项目: 河北省教育厅项目(ZC2016083)

作者简介: 蔡明建(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事有机合成及功能材料研究, 通讯联系人, cmj_1237@aliyun.com。

37型),德国 Bruker 公司生产;扫描电镜(Sigma 300型),英国 ZEISS 公司生产;透射电镜(H-800型),日本日立公司生产;热重分析仪(TGA 4000型),美国 PerkinEimer 公司生产。

1.2 制备方法

根据文献[11-13]中所述制备掺杂 TiO₂ 纳米粒子和掺杂纳米粒子填充的正十四烷相变微胶囊的方法,通过添加或不添加 PVA 和纳米粒子制备了下列 6 种不同壁材的微胶囊:①密胺甲醛树脂微胶囊(A);②PVA 改性密胺甲醛树脂微胶囊(B);③TiO₂ 纳米粒子填充 PVA 改性密胺甲醛树脂微胶囊(C);④Ce⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粒子填充 PVA 改性密胺甲醛树脂微胶囊(D);⑤Zr⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粒子填充 PVA 改性密胺甲醛树脂微胶囊(E);⑥Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粒子填充 PVA 改性密胺甲醛树脂微胶囊(F)。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 IR 分析

将微胶囊破碎后的壁材洗涤、干燥后,用 KBr 压片法进行 IR 分析。

1.3.2 光学显微镜分析

将干燥的微胶囊分散在乙醇中,置于载玻片上观察拍照。

1.3.3 SEM、TEM 分析

表面形貌用 SEM(Sigma 300 型)观察,囊壁中的纳米粒子用 TEM 观察。

1.3.4 微胶囊机械强度测试

称取一定量的微胶囊悬浮于 50% 的乙醇中,置于三口瓶中,采用机械剧烈搅拌 0.5 h 后,收集未破损的微胶囊。破碎率为: $[m(\text{破损微胶囊})/m(\text{总微胶囊})] \times 100\%$ 。

1.3.5 热重分析

由 TGA4000 型微机差热天平完成,测试温度从室温到 600℃,升温速度为 10℃/min。

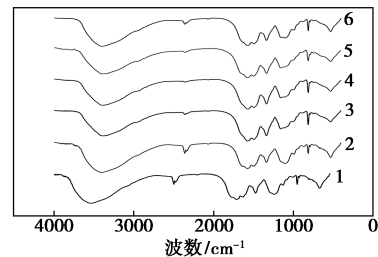
1.3.6 释放曲线

将相同质量的不同微胶囊分别置于表面皿中,室温定期称重测量其质量变化并绘制质量与时间变化曲线,释放率为: $[1-m(\text{当前质量})/m(\text{起始质量})] \times 100\%$ 。

2 结果与分析

2.1 红外分析

6 种微胶囊壁材的红外光谱如图 1 所示。



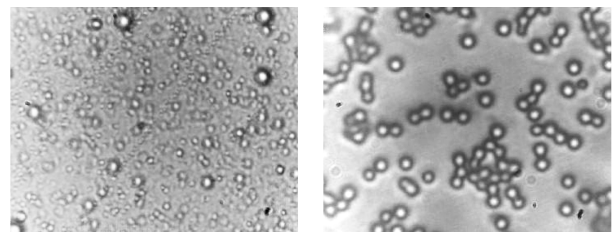
1—微胶囊 A;2—微胶囊 B;3—微胶囊 C;4—微胶囊 D;
5—微胶囊 E;6—微胶囊 F

图 1 6 种微胶囊壁材的红外光谱

由图 1 中可以看出,3 379~3 402 cm⁻¹ 处的强吸收峰是各种微胶囊壁材中 N—H 的伸缩振动,1 572~1 577 cm⁻¹ 处的吸收峰是各种微胶囊壁材中 C=N 的伸缩振动,1 492~1 495 cm⁻¹ 处是各种微胶囊壁材中 C—H 对称弯曲振动,1 151~1 155 cm⁻¹ 是各种微胶囊壁材中 C—O 的伸缩振动吸收带。微胶囊囊壁中加入各种掺杂金属离子的 TiO₂ 纳米粒子后红外曲线的峰形、强度基本没有发生变化,但峰值均有不同程度的向低波数移动的现象。由此可知,添加掺杂金属离子的 TiO₂ 纳米粒子既未增加新的官能团也未破坏原有官能团及密胺树脂分子中三嗪环结构,峰值向低波数移动是由于高分子聚合链中嵌入纳米粒子后使得部分化学键变长所致。

2.2 光学显微镜分析

芯材对成功制得微胶囊至关重要。一般芯材在水中乳化分散成小液滴之后,至少应该稳定存在 1 h 以上,而不能出现重新融合为大液滴或液层现象,否则会导致微胶囊难以形成。十四烷乳液与微胶囊的光学显微镜照片如图 2 所示。



(a) 十四烷乳液

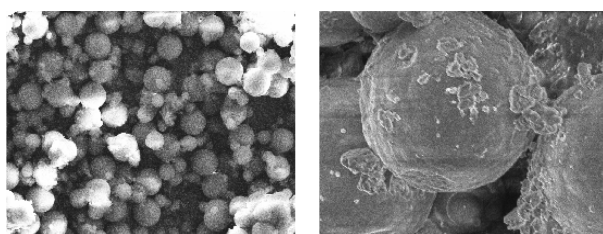
(b) 微胶囊

图 2 十四烷乳液与微胶囊的光学显微镜照片

从图 2(a) 可以看出,芯材的十四烷形成的乳液液滴在光学显微镜下观察为透亮的小球,在水溶液里均匀分布。此外,芯材乳滴的大小和均匀性也决定了微胶囊的大小与均匀性。由图 2(b) 可以看出,微胶囊在光学显微镜下观察表现形态为中间透明周围有黑暗圆环的小球,这是由于显微镜光源不能穿透微胶囊壁材出现光的折射造成的。

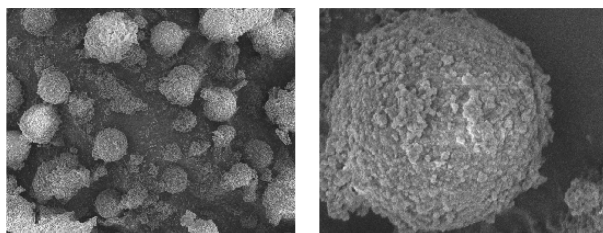
2.3 扫描电镜 (SEM) 与透射电镜 (TEM) 分析

选取了微胶囊 B (PVA 改性) 和微胶囊 F (Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米粒子填充 PVA 复合改性) 2 种微胶囊进行 SEM 观察。对微胶囊 C 和微胶囊 F 进行破碎处理得到壁材, 并对壁材进行 TEM 观察, 结果如图 3 所示。



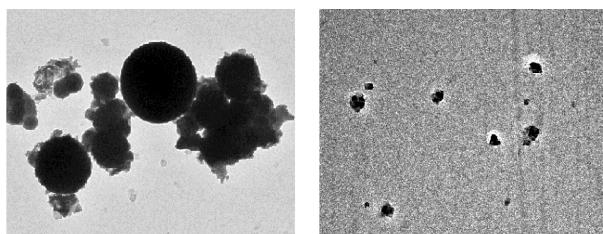
(a) 微胶囊 B 的
SEM 照片 ($\times 1500$)

(b) 微胶囊 B 的
SEM 照片 ($\times 10000$)



(c) 微胶囊 F 的
SEM 照片 ($\times 3000$)

(d) 微胶囊 F 的
SEM 照片 ($\times 20000$)



(e) 微胶囊 C 壁材的
TEM 照片 ($\times 5000$)

(f) 微胶囊 F 壁材的
TEM 照片 ($\times 5000$)

图 3 微胶囊 B 与微胶囊 F 的 SEM 照片
及微胶囊 C 与微胶囊 F 囊壁的 TEM 照片

从图 3(a)、图 3(b) 可以看出, 样品微胶囊 B 球体表面整体相对较为光滑, 某些部位出现的颗粒状凸起应该是在制备过程中由于搅拌不均匀导致高分子链在球体表面少量聚合所致, 另外, 后处理洗涤不彻底也会造成少量颗粒粘附在球体表面。由图 3(c)、图 3(d) 可以看出, F 微胶囊球体比微胶囊 B “粗糙”, 球体表面呈现出大量的微球状凸起。

微胶囊 B 球体表面的不规则大颗粒是微胶囊化失败的高分子颗粒在球体表面聚合粘结而成。微胶囊 F 球体表面粘结的一些不规则颗粒是当分散于预聚物中的纳米粒子加入十四烷乳液过程中时, 由于分散环境的改变导致少数纳米粒子团聚形成较

大颗粒并吸附在微胶囊球体表面, 然后以此团聚颗粒为核心, 预聚物在此周围形成了核壳结构的高分子微球。

从图 3(e)、图 3(f) 可以看出, 没有掺杂的 TiO_2 纳米粒子在壁材当中团聚较为严重, 加入 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米粒子, 在壁材中分散性明显好于没有掺杂的 TiO_2 纳米粒子。

2.4 机械强度测试

按 1.3.4 所述的方法对 6 种微胶囊进行破损率测试, 结果如表 1 所示。

表 1 不同壁材的破损率

样品	A	B	C	D	E	F
破损率/%	25.6	24.4	21.6	20.2	19.1	18.5

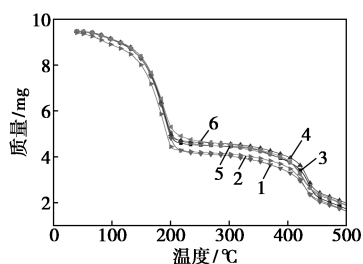
由表 1 可以看出, 采用 PVA 改性囊壁后破损率有所减小, 当囊壁中填充了纳米 TiO_2 粒子后, 微胶囊破损率明显比不含纳米粒子的破损率小, 掺杂金属离子 TiO_2 纳米粒子填充的微胶囊的破损率进一步减小, 其中, Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米粒子填充的微胶囊破损率最低, 为 18.5%。

当 TiO_2 纳米粒子均匀分散在囊壁中时, 纳米粒子的某些性质如表面效应、小尺寸效应使纳米粒子的反应活性很强, 可与囊壁高分子链上的某些官能团反应, 使得聚合物大分子链更有效地互相扩散和缠绕。当囊壁受到外力出现银纹即将转变为裂缝时, 由于纳米粒子的存在, 可以通过无机粒子与高分子界面良好的相互作用, 刚性无机纳米粒子会产生应力集中效应, 同时纳米粒子之间的高分子基体会产生屈服及塑性变性、吸收冲击能, 从而使产生的裂缝又转化为银纹状态, 阻止银纹发展成为大的裂缝。3 种掺杂金属离子中, Fe^{3+} 的半径最小, 可以很好地分散在 TiO_2 纳米粒子表面阻止纳米粒子团聚, 从而使得 TiO_2 纳米粒子更好地均匀分布于高分子基体中达到增强机械强度的作用。

2.5 热重分析

将制备的 6 种微胶囊在设定条件下进行 TG 分析, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, PVA 改性后的微胶囊随着温度的升高, 质量损失有所减小。当向 PVA 改性的微胶囊壁材中填充进 TiO_2 纳米粒子或金属掺杂 TiO_2 纳米粒子后, 微胶囊质量损失明显减小。在 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 3 种离子掺杂 TiO_2 纳米粒子填充 PVA 改性微胶囊中, Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米离子填充的胶囊质



1—微胶囊 A;2—微胶囊 B;3—微胶囊 C;4—微胶囊 D;
5—微胶囊 E;6—微胶囊 F

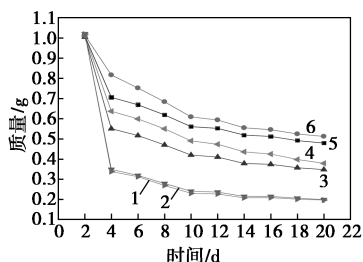
图4 不同壁材微胶囊的TG曲线

量损失最小,Ce⁴⁺掺杂的纳米TiO₂填充的微胶囊损失最大。这是因为Ce⁴⁺比Fe³⁺有更大的离子半径,不能在TiO₂纳米粒子表面很好地均匀分散,从而导致TiO₂纳米粒子部分团聚,其在填充高分子链时形成了相对较大的高分子链间隙造成。

金属离子掺杂TiO₂纳米粒子比单一TiO₂纳米填充PVA改性微胶囊热损失质量小,原因是通过溶胶-凝胶方法制备的金属离子掺杂的纳米TiO₂颗粒主要是锐钛型TiO₂,金属离子的掺入使纳米TiO₂颗粒的表面更加粗糙,高温下锻烧不再具有“自相似”的分形结构,同时也使锐钛矿TiO₂纳米颗粒中粒子排列的有序结构更加稳定,粒度减小,团聚程度下降,在复合体系中不能形成应力集中点,从而导致壁材表面银纹减小^[14-16],热损失降低。

2.6 释放曲线

称取一定量干燥微胶囊于表面皿中,定期称量剩余药品的质量,用剩余质量对时间作图,结果如图5所示。由此可判断微胶囊的密封情况。



1—微胶囊 A;2—微胶囊 B;3—微胶囊 C;4—微胶囊 D;
5—微胶囊 E;6—微胶囊 F

图5 不同壁材微胶囊的释放曲线

从图5可以看出,添加了纳米粒子的微胶囊比未添加纳米粒子的微胶囊的释放速度慢,掺杂金属离子TiO₂纳米粒子比只添加单一TiO₂纳米粒子的微胶囊释放速度慢,3种掺杂金属离子中,Fe³⁺掺杂TiO₂纳米粒子形成的微胶囊释放速度最慢,10d释放率为22.6%。说明添加纳米粒子的微胶囊密封

性优于未添加纳米粒子的微胶囊。构成微胶囊囊壁的高分子绝大多数形成了均匀连续的高聚物结构,但由于受反应条件的影响,高聚物连续体之间会形成若干微孔。当添加纳米粒子后,一方面可以使得纳米粒子填充于高分子链之间,纳米粒子特殊的性能使得高分子链之间联系的更为紧密,减小了高分子链之间的距离;另一方面纳米粒子可以填充在微孔上起到堵漏的作用。此外,3种掺杂纳米粒子中,Fe³⁺半径最小,可以很好地均匀分布于TiO₂纳米粒子表面,从而起到阻止纳米粒子团聚作用,因此,可以使得TiO₂纳米粒子起到最佳效果。

3 结论

(1)PVA改性密胺甲醛树脂微胶囊壁材中加入纳米粒子或掺杂纳米粒子后会影响到微胶囊的机械强度和芯材的释放速度。

(2)纳米粒子或掺杂纳米粒子的存在,一方面可以使得高聚物连续体变得更为紧密,另一方面纳米粒子堵塞了微胶囊表面的微孔,从而起到减缓芯材释放速度的作用。

(3)Fe³⁺、Zr⁴⁺、Ce⁴⁺3种掺杂TiO₂纳米粒子填充微胶囊壁之中,由于Fe³⁺相对较小的离子半径,可以很好地均匀分布于TiO₂纳米粒子表面,从而减少了TiO₂纳米粒子的团聚,使得纳米粒子更好地分散于高分子链中,增加了纳米粒子与高分子链的作用效果。

(4)当Fe³⁺掺杂TiO₂纳米粒子质量为微胶囊壁材质量的0.5%时,微胶囊破损率为18.6%,芯材10d释放率为22.6%。

参考文献

- [1] Kahwaji S, Johnson M B, Kheirabadi A C, et al. Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures [J]. Sol Energy Mat Sol C, 2017, 167 (8): 109-120.
- [2] Kong W B, Liu Z M, Yang Y Y, et al. Preparation and characterizations of asphalt/lauric acid blends phase change materials for potential building materials [J]. Constr Build Mater, 2017, 152 (5): 568-575.
- [3] Kanimozhi B, Babu B R R, Pranesh V. Thermal energy storage system operating with phase change materials for solar water heating applications; DOE modelling [J]. Appl Therm Eng, 2017, 123 (8): 614-624.
- [4] Vergaro V, Papadia P, Petrini P, et al. Nanostructured polysaccharidic microcapsules for intracellular release of cisplatin [J]. Int J Biol Macromol, 2017, 99 (6): 187-195.

(下转第111页)

工研究所生产;氢氧化钠,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;碱性硅溶胶,工业级, $\omega(\text{SiO}_2) = 30\%$,凯奥化工生产;吡啶,分析纯,杭州双林化工试剂厂生产; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管,外径12 mm,内径8 mm,长度9.5 cm,孔隙率30%~50%,南京工业大学生产;乙醇,分析纯,杭州双林化工试剂厂生产。

1.2 NaA分子筛膜的制备

1.2.1 载体的处理

用砂纸将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管载体的外表面打磨至光滑,再用稀盐酸浸泡6 h,然后超声清洗30 min,用去离子水冲洗至中性,并在120℃下干燥活化,冷却至室温后,将载体管的两端用聚四氟乙烯塞密封,备用。

1.2.2 NaA分子筛膜的制备

以铝酸钠和碱性硅溶胶为铝源和硅源,设定 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 150$ 。按照摩尔比将铝酸钠和氢氧化钠溶解到盛有对应量去离子水的500 mL三口烧瓶中,30℃下磁力搅拌3 h,在此过程中缓慢滴加碱性硅溶胶制得合成液,备用。分别按以下2种方式制备NaA分子筛膜 M_1 、 M_2 :

方式一:将合成液在30℃下陈化6 h,陈化后的合成液倒入合成釜中,将处理好的载体管垂直放置到合成釜中,在110℃下晶化12 h。将晶化后的样品冷却并洗涤至中性,在120℃下干燥3 h,制得NaA分子筛膜样品 M_1 。

方式二:将载体放置到装有上述合成液的500 mL烧杯中,在30℃下陈化6 h后转移到合成釜中。在110℃下晶化6 h,移去釜内合成液,加入同

样方式制备且经陈化的合成液,继续于110℃晶化6 h。晶化后的样品经冷却、洗涤至中性,在120℃下干燥3 h,制得NaA分子筛膜样品 M_2 。

1.3 样品表征

利用Bruker公司生产的D8-2Advanced X射线衍射仪(XRD)分析NaA分子筛膜上分子筛的晶体结构,将膜管切割成2 cm×2 cm的正方形切片制样,管电压为40 kV,管电流为100 mA,扫描速度为5°/min,扫描范围为5~80°。

利用Hitachi公司生产的S-4700II型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管上生成的NaA分子筛膜的形貌及粒度分布,样品经真空镀膜表面喷金处理后进行观察,其中电子加速电压为7 kV。

1.4 PV(Pervaporation)测试

利用工业渗透汽化装置检测NaA分子筛膜(有效膜面积为 $6.97 \times 10^{-3} \text{ m}^2$)的醇/水分离性能^[9-11]。测试的操作条件如下:控制装置真空系统的压力 $\leq 500 \text{ Pa}$,以 $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 89\%$ 的乙醇溶液为原料,进料温度为75℃,进料流量为1 mL/min,冷却收集并且称量30 min内透过NaA分子筛膜的渗透物。通过气相色谱分析原料液与渗透物的乙醇含量。渗透汽化通量 J_i 与分离因子 α 的计算式如下:

$$J_i = N_i / (A \cdot t)$$

$$\alpha = (y_1/y_2) / (x_1/x_2)$$

其中: N_i 为时间 t 内渗透通过膜的 i 组分的量,mol; A 为分子筛膜的有效面积, m^2 ; t 为渗透时间,h; y_1 为渗透物水的质量分数; y_2 为渗透物乙醇的质量分数; x_1 为原料中水的质量分数; x_2 为原料中乙醇的质量分数。

(上接第109页)

- [5] Li J F, Lu W, Luo Z P, *et al.* Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2017, 159 (1): 440-446.
- [6] 余飞,陈中华,曾幸荣. 纳米 SiO_2 改性相变储热微胶囊的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(3): 44-46.
- [7] 刘先之,刘凌志,门永锋. 石蜡相变微胶囊的制备与表征[J]. *应用化学*, 2012, 29(1): 9-13.
- [8] Kang T, Lee J H, Oh S G. Dispersion of surface-modified silica nanoparticles in polyamide-imide (PAI) films for enhanced mechanical and thermal properties [J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, 46 (1): 289-297.
- [9] Saboktakin A, Saboktakin M. Improvements of physical, mechanical and biodegradation properties of polybutadiene rubber insulators by chitosan and silica nanoparticles [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 97 (10): 1194-1198.
- [10] 李宁宇,王雷,刘源,等. 高分子纳米复合材料拉伸及压缩的分子动力学模拟[J]. *高分子学报*, 2014, 63(9): 1292-1300.
- [11] 范叶霞,夏霏霏,俞泽民,等. 镱浓度对铽掺杂二氧化钛上转换发光的影响[J]. *光子学报*, 2011, 40(3): 20-23.
- [12] 时雨荃,杜春霞,赵镇南,等. 相变微胶囊壁材结构与力学强度及密封性的关系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 188-191.
- [13] 时雨荃,蔡明建. 无机纳米粒子填充相变微胶囊壁的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(6): 202-204.
- [14] 阮新潮,王文静,艾锐,等. 镍掺杂二氧化钛光催化剂的制备与光催化性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(11): 60-64.
- [15] 陈兴,吴忠华,蔡泉,等. 铈掺杂对二氧化钛纳米颗粒微结构的影响[J]. *核技术*, 2004, 27(12): 890-894.
- [16] 李海燕,刘金凤,钱俊杰,等. 铈掺杂二氧化钛纳米颗粒的制备[J]. *催化学报*, 2014, 35(9): 1578-1589. ■