

利用微通道反应器制备纳米粒子的最新研究进展

唐林生, 苏明阳

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:微通道反应器具有传递性能好、混合时间短、可实现流体间的快速均匀混合等特点,为采用液相化学法制备纳米颗粒创造了极其理想的条件。简要介绍了近几年国内外采用微通道反应器制备纳米粒子所取得的一些研究成果。

关键词:微通道反应器; 纳米粒子; 制备

中图分类号: TQ052.5; TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0022-05

Recent advances in preparation of nanoparticles using microchannel reactors

TANG Lin-sheng, SU Ming-yang

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The advantages of microchannel reactors such as good transmission performance and rapid and uniform mixing between fluids, short mixing time, provide extremely ideal conditions for preparing nanoparticles through the liquid-liquid chemosynthesis way. Research findings in preparing nanoparticles by the microchannel reactors at home and abroad are briefly introduced in this paper.

Key words: microchannel reactors; nanoparticles; preparation

液相化学合成法是最广泛应用并最有希望实现工业化生产的纳米粒子制备方法^[1]。在传统尺度的反应器中,颗粒的生成随着物料的加入逐渐进行,这个过程往往持续数十分钟甚至数小时。由于反应在不同时间段的情况不同,就会造成前后形成的颗粒晶型和粒径不一致,而且后形成的颗粒可能生长在先生成的颗粒上,造成整个粒径分布很宽。特别是采用沉淀法制备纳米颗粒,由于沉淀反应速率比反应物的扩散速率快得多,结果导致反应体系中反应物的浓度、pH 和温度不均匀,从而导致产品的粒径分布不均匀,形状难以控制,而影响到产品的物理化学性质和应用性能^[2]。因此,采用液相化学法制备纳米颗粒最大的挑战在于控制产品的粒度和形状。

微反应器是指用微加工技术制造的用于进行反应的三维结构元件或包括换热、混合、分离、分析和控制等各种功能的高度集成的微反应系统,通常含有当量直径为微米级的流体流动通道,化学反应发生在这些通道中,因此微反应器又称作微通道反应器^[3]。微通道反应器具有传递性能好、混合时间短、可实现流体间的快速均匀混合等特点,为采用液相化学法制备纳米颗粒创造了极其理想的条件^[4]。近些年来采用微通道反应器制备纳米颗粒已引起了国

内外的极大兴趣,它已成功地用于合成半导体纳米粒子^[5-7](如纳米 CdS、CdSe、TiO₂ 等)、纳米金属粒子^[8-9](如纳米金、银等)和纳米聚合物^[10]等。研究表明,与常规合成方法相比,采用微反应器制备纳米颗粒操作简单,易于控制和放大,制得的纳米颗粒粒径小,粒径分布窄,纯度高,并可通过调节反应参数制备不同形状的纳米粒子。本文就近几年国内外在该方面取得的一些研究成果做一简单介绍。

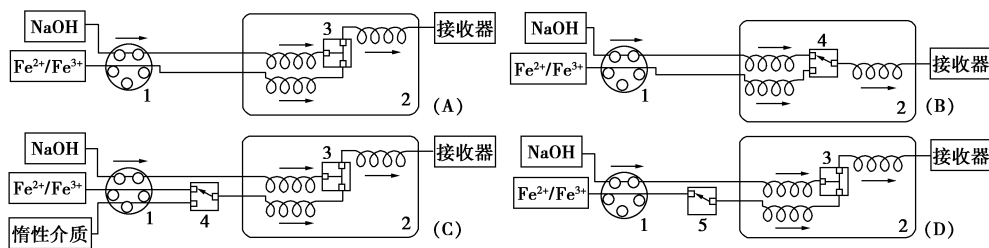
1 无机纳米颗粒

制备纳米硫酸钡主要是采用直接沉淀法,其过程是:在高速搅拌下,以 BaCl₂ 溶液滴加 Na₂SO₄ 溶液,在很短时间内经历液相成核、晶体生长和聚集 3 个阶段。但是由于在间歇式反应器中混合不充分,以致晶核分布不一致,产物粒径分布宽。Ying 等^[4]对利用 T 型微反应器制备纳米硫酸钡进行了研究,结果表明,在 BaCl₂ 和 Na₂SO₄ 浓度均为 0.5 mol/L,流速分别为 5、10、20 mL/min 时,制得的硫酸钡粒径分别为 30、25、18 nm,且粒径分布窄。随着物料进料流速的增加,微混合的效率增高,硫酸钡颗粒的粒径减小,粒径分布变窄。由于过饱和度对成核速率的影响,随反应物浓度的增加,粒径逐渐减小。当反应

物浓度增大到 1 mol/L 时,最小颗粒的粒径为 12 nm,但粒径分布变宽。T 型微反应器构造简单,两流体呈 T 型或 Y 型配置(多进料时通道呈扇形分布),集中汇入一个狭窄的直线型微通道进行混合^[11],在微通道的 T 型或 Y 型连接处,流速较快的 2 股物流相互撞击,出现漩涡流,对流混合的作用明显^[12-13]。

Salazar 等以酸性铁离子溶液和氢氧化钠溶液为原料,应用流体注入式微反应器系统,制备出粒径为 2~7 nm 的纳米四氧化三铁^[14]。该系统由推进单元、注入单元、毛细管反应器和接受器组成。在反应器中,物料在层流状况下采用连续或分段混合。为了抑制二价铁离子的氧化,整个过程采用氩气保护。实验设计了 4 种方案(如图 1),并对其进行了实际可行性评价。结果发现,方案 B 和方案 D 因不能及时将形成的固体颗粒移出而易造成管道堵塞。研究

发现:对方案 A,碱液浓度对颗粒粒径影响较小,而对粒径分布影响较为明显,碱液浓度升高,粒径分布变窄;随着铁离子浓度的增加,粒径呈增加的趋势。作者认为,这可能是由于在浓度较高的情况下,一部分铁离子在混合处并没有立刻参与反应,由此在不同的反应区域之间产生了一定的化学势梯度,促使铁离子扩散到已经形成颗粒的低密度区,造成二次成核。实验还发现反应物流速对产物粒径及分布没有影响。对采用分段混合的方案 C,实验着重研究惰性介质的注入时间、循环时间的影响。结果表明,惰性介质的类别对产物的性质有影响,在注入时间为 1.5 s、循环时间为 5 s 时,采用氯化钠和煤油为介质所得产物的平均粒径分别为 5.2 nm 和 2.6 nm。这可能是由于氯化钠溶液降低了碱溶液的浓度,从而造成产品粒径的增大。



A—连续注入;B—通过交替注入试剂实现的分割流动;C—通过注入惰性介质实现的分割流动;
D—通过往一种连续流动的试剂中注入另一种试剂实现的分割流动
1—多通道蠕动泵;2—恒温器;3—T型注入器;4—电脑控制转换阀;5—电脑控制开关阀

图 1 采用不同流动注入方案合成纳米四氧化三铁示意图

(上接第 21 页)

- [13] 王贵领,赵经贵,张薇.利用拜泉膨润土制备 4A 分子筛的研究[J].中国矿业,2003(5):51-53.
- [14] 中国石油大学.ZSM-5 型分子筛及其制备方法:中国,1803613 [P].2006-07-19.
- [15] 许元栋,马波,凌凤香,等.碱对蒙脱土与分子筛复合的影响[J].工业催化,2006,14(1):46-50.
- [16] 李研,凌凤香,张喜文,等.蒙脱土/ β 分子筛复合催化材料的合成与表征[J].非金属矿,2007,30(3):29-36.
- [17] 刘见芬,蒋引珊,王安平,等.蒙脱石原位合成高热稳定性 Al-MCM-41[J].无机材料学报,2003,18(4):867-871.
- [18] 曹吉林,谭朝阳,李春旭.膨润土深加工制备 P 型沸石[J].化工矿物与加工,2007(1):6-8.
- [19] Kuang Wenxing, Facey G A, Detellier C. Nanostructured hybrid materials formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnels of sepiolite[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15:4956-4967.
- [20] 郑淑琴,黄小红,钱东,等.海泡石的酸铝改性及其结构变化的研究[J].湖南理工学报,2008,21(2):60-64.
- [21] 钱东,黄小红,郑淑琴,等.海泡石的酸改性及其作为 FCC 催化剂基质的初步研究[J].石油炼制与化工,2008,39(2):6-10.
- [22] Back C K, Sandi G, Prakash J. Hydrogen sorption on palladium-doped sepiolite-derived carbon nanofibers[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110:16225-16231.
- [23] Antonio E C, Marco J F, Moya J S. Carlos pecharromán. on the nature and location of nanoparticulate iron phases and their precursors synthesized within a sepiolite matrix[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112:2864-2871.
- [24] Aranda P, Kun R, Martín-Luengo A, et al. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20:84-91.
- [25] Jin Shengming, Xiao Fei, Yang Huaming, et al. Mesoporous molecular sieves MCM-41 prepared by hydrothermal reconstruction from post-Mg-extraction sepiolite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4):11-15.
- [26] 金胜明,邱冠周,杨华明,等.海泡石制备 HMS 和 AISA 介孔分子筛的研究[J].物理化学学报,2005(7):769-799.
- [27] 王宇菲,常燕,万翠凤,等.海泡石制备 MCM-41 和 AIMCM-41 介孔分子筛研究[J].非金属矿,2007,30(1):37-39.
- [28] Zheng Shuqin, Xu Xianlun. Suzhou kaolin as a FCC catalyst[J]. Clay Minerals, 2005, 40(3):309-316.
- [29] 郑淑琴,徐贤伦.高岭土原位晶化合成 Y 型沸石的特性研究[J].石化技术与应用,2006,24(2):33-36.
- [30] 郑淑琴,索继栓.贵州高岭土原位晶化制备全白土型 FCC 催化剂的探索性研究[J].中国非金属矿工业导刊,2003,32(2):26-29. ■

李敏等^[15]设计了一种如图 2 所示的不锈钢材质套管式微孔反应器,并成功用于制备纳米碳酸钡颗粒。在该反应器内,流体分别沿内外管流动,在泵压的作用下,内管流体通过微孔以液滴的形式与外管流体接触,实现混合。因此内管壁上的多个微孔起到多个微通道反应器的作用,反应物料处理能力可达 9 L/min,能满足工业应用需要。研究发现,混合距离对产品粒径影响较小,反应物料流量和浓度是影响微反应器微观混合的主要因素。反应物浓度增加 0.1 mol/L,颗粒平均粒径减小 5~10 nm。随着分散相流量的增加,颗粒粒径减小。作者认为,流量的增加造成管间流速的增加,内管氯化钙液滴与外管碳酸钠接触的机会增加,从而提高了成核速率,有利于形成小的颗粒。当孔径分别为 5、10、20 μm 时,产品的粒径分别为 48.5、70、70 nm,但当孔径增加到 40 μm 时,产品的粒径为 63 nm。

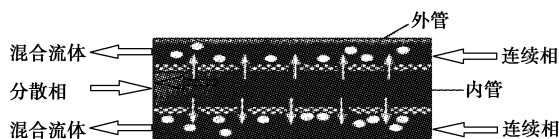


图 2 套管式微反应器

2 纳米金属

Sheng 等^[16]以醋酸银和油胺为反应物料、1,2-二氯苯为溶剂,采用聚四氟乙烯毛细管微反应器,在 170 $^{\circ}\text{C}$ 制备出粒径为 (4.8 ± 0.6) nm 的银颗粒。研究发现,当通道直径为 300 μm 时,随着进料流速的增加,粒径有所增加且粒径分布变宽。当通道直径增加至 600 μm 时,粒径及其分布随着流速增加变化不大,但与通道直径为 300 μm 时相比,粒径减小且分布变窄。在反应初始阶段,形成的细小晶核在沿着通道轴向并行流动的过程中会吸附游离银原子而进一步生长。当银原子较少时,在层流状态下,颗粒之间银原子的吸附-解吸过程很慢,颗粒的生长受到抑制。因此推断,在微反应器中纳米银颗粒的形成经历了生长、稳定、继续生长 3 个阶段。当通道直径较小时,稳定状态在一定程度上被打破,因而颗粒能够继续生长。而当直径增加至 600 μm 时,颗粒的二次生长受到抑制,从而造成产物的粒径较小。

Huang 等^[17]利用樟树叶的浸出液还原硝酸银,采用连续流动的微反应器合成出 5~40 nm 的银颗粒,反应时间仅需 2 h。而在锥形瓶中进行同样的反应,需要 4~5 d 才能完成,且产品粒径为 55~80

nm。研究发现,反应器的内径对颗粒粒径及其分布有显著影响:随着内径的减小,平均粒径减小,粒径分布变窄。反应物料的流速增加能提高银离子的转化率,但对粒径分布影响较小。当反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,合成出多分散、形状各异的纳米颗粒。

纳米钴颗粒存在 3 种晶体结构,每种结构都有不同的磁性和应用。传统方法只能合成出特定结构的纳米颗粒。Song 等^[18]以 CoCl_2 为原料、 $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为还原剂、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_6-\text{SO}_3^-)$ (简称 SB12) 为稳定剂,采用如图 3 所示的微反应器,通过调节反应物料的流速、晶体的生长时间和骤冷步骤,分别合成了 3 种晶体结构的纳米钴颗粒。研究发现,在流速较高时可得到面心立方晶格的纳米钴颗粒,而在流速低和生长时间短时则有利于合成密排六方晶型的纳米钴颗粒,在流速低和生长时间长时则会形成亚稳态的晶体结构。

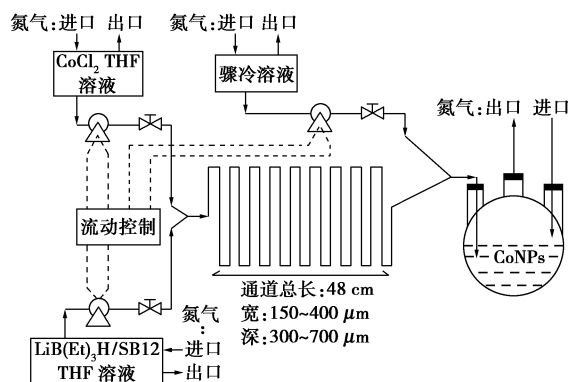


图 3 利用流动控制式微反应器合成钴纳米粒子的过程示意图

3 半导体纳米颗粒

Luan 等采用管式炉加热微通道反应器,由于固定在两侧管壁上的电阻起加热作用,因此炉腔中径向温度随着远离轴向逐渐增加,形成对称的温度分布。通过沿着炉腔的轴向平行放置 2 个间隔一定距离的毛细管,就可以形成 2 个稳定的温度区域,而可分别控制半导体纳米粒子的成核和生长阶段温度,最终合成出单分散的纳米 CdSe 颗粒,反应过程如图 4 所示^[19-20]。实验发现,当高温区毛细管长度为 2 cm 时,晶核浓度最高,成核反应完全;当长度为 4 cm 时,产品的粒径分布窄,当长度超过 4 cm,粒径增大;与之相反低温区毛细管长度增加,颗粒粒径减小;低温区温度升高,即生长阶段的温度增加,粒径增大。

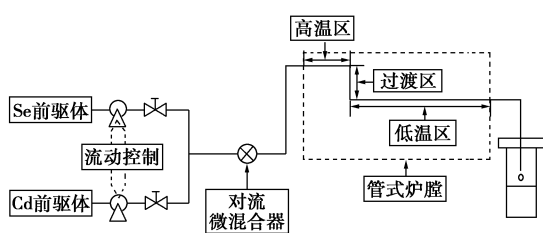


图4 利用具有2个温区的毛细管微反应器合成CdSe纳米晶的过程示意图

4 固体脂质纳米粒子(SLN)

SLN作为固体给药系统,其性质稳定,在体内对单核细胞吞噬系统(MPS)有趋向性,使其在网状内皮系统(RES)的分布增加,可用作静脉注射、局部给药等^[21]。高压乳化法是制备SLN的常规方法,包括热乳匀法和冷乳匀法。其原理是用高压推动液体通过狭缝,高速剪切效应和空化作用使液体分散为亚微米级的液滴^[22-23]。采用微反应器制备SLN,在常温、常压条件下可得到粒径更小、粒径分布更窄的产品。Zhang等^[24]利用在不锈钢板上精加工成的十字形微通道反应器合成出70~160 nm的球形SLN。该反应器由340 mm长、360 μm宽、200 μm深的主道和2条200 mm长、590 μm宽、200 μm深的支道组成。通过支道将表面活性剂Poloxamer 188水溶液注入主道与脂丙酮溶液混合。通过数码倒置显微镜观察发现,水相占据了主通道中80%~85%的流动区域,迫使丙酮从有机相向水相快速扩散,相界面逐渐消失,出现过饱和区域而成核。结果表明,随着水相流速的增加,SLN的粒径变小,粒径分布变窄。这主要是流速增加,水相对脂溶液的挤压更大,丙酮向水相扩散的传递推动力也更大。但是流速过大会使反应物停留时间变短,造成两相不能充分混合。Zhang等^[25]采用套管式微通道反应器也成功地合成出SLN。该反应器内管外径为490 μm,外管内径为650 μm,长618 mm。通过控制内管中水相和外管中脂相的流速分别为0.15 m/s和0.05 m/s,可制备出粒径70~110 nm、平均粒径(83±6) nm的球形SLN。

5 药用纳米颗粒

达那唑是一种合成类固醇,在医学上多用于治疗子宫内膜异位和遗传性血管水肿等。其作为一种疏水性药物具有较高的生物膜渗透性,但是较差的水溶性限制了其生物活性。Zhao等^[26]在液体反溶剂沉淀法(LASP)的基础上,首次通过Y型微通道反

应器直接合成了平均粒径364 nm、比表面积14.37 m²/g的达那唑超微颗粒,显著提高了颗粒的溶解速率。LASP选择乙醇和去离子水作为溶剂和反溶剂,2种溶剂混合造成的药物溶液过饱和是沉淀形成的驱动力。同时由于微通道良好的传热和传质性能,与喷雾冷冻和超临界反溶剂沉淀方法相比,在微反应器中的LASP无需高压、低温等复杂的操作条件。结果表明,当达那唑溶液浓度和水的流速保持恒定,反应温度为30℃,反溶剂与溶液流速比分别为5、10、20、40时,所得颗粒的平均粒径分别为1250、900、510、505 nm。这主要是由于反溶剂流速的增加实际上降低了溶液浓度,从而降低了晶核的生长速率。当反应温度为4℃、流速比为20时,可得到粒径为364 nm的颗粒。

制备药物微胶囊纳米粒子的传统方法是采用滴加方式,将聚合物-有机溶剂的溶液加入水中,但是存在混合慢且混合不充分的问题。近期Karnik等^[27]利用微通道反应器,通过混合溶解有PLGA-PEG共聚物和药物的乙腈溶液和水,得到粒径小、分布均匀、高药载量的产品。研究发现,随着流量比增加,混合时间缩短,产品粒径减小,颗粒均匀度提高。当加入的PLGA质量分数增加到20%时,产物粒径变化较小,由24 nm增加到34 nm。

6 结语

液相化学合成法是最广泛的纳米粒子制备方法,其关键是如何实现物料的充分混合。微通道反应器具有传递性能好、混合时间短、可实现流体间的快速均匀混合等特点,因而为采用液相化学法制备纳米颗粒创造了极其理想的条件。

用于制备纳米粒子的微反应器或者与微混合器耦合在一起,或者本身就是一个微混合器。到目前为止,较多采用的是T型微通道反应器和套管式微反应器。目前普遍研究的微反应器处理量一般比较小,微反应器的放大实质上是单个微反应器的叠加,看起来简单,但要实现却是一个巨大的挑战。当微反应器的数量大大增加时,微反应器监测和控制的复杂程度将大大增加。由于套管式微反应器处理量相对较大,因此实现工业化的可能性更大。

由于微通道当量直径非常小,因此如何防止堵塞和腐蚀是需要解决的难题之一。腐蚀问题对微化工设备的严重性在于:数十微米的腐蚀对常规化工设备丝毫不构成威胁,而对微化工设备就可能构成严重损害。因此,微化工设备的使用必须首先考虑

到材质是否耐物料腐蚀。另外,采用现有的微型设备加工技术对于化工微型设备的加工还相对昂贵,因此还必须在微设备加工技术方面加大研究力度。

由此可见,尽管许多研究结果表明,采用微通道反应器制备纳米粒子表现出了许多的优点,但真正实现工业化还有大量的工作要做。

参考文献

- [1] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(9): 3893 - 3946.
- [2] Mantzaris N V. Liquid-phase synthesis of nanoparticles: Particle size distribution dynamics and control[J]. *Chem Eng Sci*, 2005, 60(17): 4749 - 4770.
- [3] Ehrfeld W, Löwe H, Hessel V. *Microreactors: New technology for modern chemistry*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [4] Ying Y, Chen G W, Zhao Y C, et al. A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals[J]. *Chem Eng J*, 2008, 135(3): 209 - 215.
- [5] Shestopalov I, Tice J D, Ismagilov R F. Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system[J]. *Lab Chip*, 2004, 4(4): 316 - 321.
- [6] Nakamura H, Tashiro A, Yamaguchi Y, et al. Application of a microfluidic reaction system for CdSe nanocrystal preparation: Their growth kinetics and photoluminescence analysis[J]. *Lab Chip*, 2004, 4(3): 237 - 240.
- [7] Wang H Z, Nakamura H, Uehara M, et al. Preparation of titania particles utilizing the insoluble phase interface in a microchannel reactor[J]. *Chem Commun*, 2002, 14: 1462 - 1463.
- [8] Wagner J, Köhler J M. Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor[J]. *Nano Lett*, 2005, 5(4): 685 - 691.
- [9] Lin X Z, Terepka A D, Yang H. Synthesis of silver nanoparticles in a continuous flow tubular microreactor[J]. *Nano Lett*, 2004, 4(11): 2227 - 2232.
- [10] Nisisako T, Torii T, Higuchi T. Novel microreactors for functional polymer beads[J]. *Chem Eng J*, 2004, 101(1/2/3): 23 - 29.
- [11] Doku George N, Verboom W, Reinhoudt David N, et al. On-microchip multiphase chemistry: A review of microreactor design principles and reagent contacting modes[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(11): 2733 - 2742.
- [12] Bothe D, Stemich C, Warnecke H. Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(9): 2950 - 2958.
- [13] Schwarzer H C, Schwarflrm F, Manhart M, et al. Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(1): 167 - 181.
- [14] Salazar Alvarez G, Muhammed M, Zagorodni Andrei A. Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(14): 4625 - 4633.
- [15] 李敏,王洁欣,王琦安,等. 新型套管式微反应器制备碳酸钙超细颗粒[J]. *北京化工大学学报*, 2008, 35(3): 14 - 18.
- [16] Sheng T H, Yu L L, Hideaki M. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in capillary micro-flow reactor[J]. *J Nanopart Res*, 2008, 10: 209 - 215.
- [17] Huang J L, Lin L Q, Li Q B, et al. Continuous-flow biosynthesis of silver nanoparticles by lixivium of sundried cinnamomum camphora leaf in tubular microreactors[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(16): 6081 - 6090.
- [18] Song Y J, Modrow H, Laurence H L, et al. Microfluidic synthesis of coal nanoparticle[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(12): 2817 - 2827.
- [19] Luan W L, Yang H W, Tu S-T, et al. Open-to-air synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals via microfluidic reaction and its kinetics[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(17): 175603 - 175608.
- [20] Yang Hongwei, Luan Weiling, Tu Shan-tung, et al. Synthesis of nanocrystals via microreaction with temperature gradient: Towards separation of nucleation and growth[J]. *Lab Chip*, 2008, 8(3): 451 - 455.
- [21] Wissing S A, Kayser O, Müller R H. Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2004, 56(9): 1257 - 1272.
- [22] Trotta M, Debernardi F, Caputo O. Preparation of solid lipid nanoparticles by a solvent emulsification-diffusion technique[J]. *Int J Pharm*, 2003, 257: 153 - 160.
- [23] You J, Wan F, Cui F D, et al. Preparation and characteristic of vinorelbine bitartrate-loaded solid lipid nanoparticles[J]. *Int J Pharm*, 2007, 343: 270 - 276.
- [24] Zhang S H, Yun J X, Shen S C, et al. Formation of solid lipid nanoparticles in a microchannel system with a cross-shaped junction[J]. *Chem Eng Sci*, 2008, 63(23): 5600 - 5605.
- [25] Zhang S H, Shen S C, Chen Z, et al. Preparation of solid lipid nanoparticles in co-flowing microchannels[J]. *Chem Eng J*, 2008, 144(2): 324 - 328.
- [26] Zhao H, Wang J X, Wang Q A, et al. Controlled liquid antisolvent precipitation of hydrophobic pharmaceutical nanoparticles in a microchannel reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(24): 8229 - 8235.
- [27] Karnik R, Gu F, Basto P, et al. Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9): 2906 - 2912. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010 - 62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室