

纳米二氧化钛的气相合成

姚超^{1,2} 吴凤芹² 林西平² 汪信¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 江苏工业学院化工系, 江苏 常州 213016)

摘要:综述了 TiCl_4 氢氧焰水解法、 TiCl_4 气相氧化法、钛醇盐气相氧化法、钛醇盐气相水解法和钛醇盐气相热解法合成纳米二氧化钛的技术进展。气相法合成纳米二氧化钛的研究热点是工艺参数、反应物的混合方式、添加剂、外加电场和反应器型式对纳米二氧化钛的微结构和性能的影响,用计算流体力学、反应动力学与气相颗粒形成模型相结合来模拟过程和改进反应器设计也是一个令人关注的研究领域。 TiCl_4 气相氧化法由于其具有经济、环保和生产工艺的柔性等优点而最具竞争力。控制纳米二氧化钛粒子的形态、粒径分布、比表面积和晶型组成以及防止反应器壁二氧化钛结疤是气相法规模化生产纳米二氧化钛需重点解决的问题。

关键词: 纳米二氧化钛; 气相法; 合成

中图分类号: TQ134.11; TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)09-0014-04

Synthesis of nanosized titanium dioxide in gas phase

YAO Chao^{1,2}, WU Feng-qin², LIN Xi-ping², WANG Xin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The gas phase methods include the flame hydrolysis of TiCl_4 , the vapor phase oxidation of TiCl_4 , the vapor phase oxidation of $\text{Ti}(\text{OR})_4$, the vapor phase hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OR})_4$ and the vapor phase pyrolysis of $\text{Ti}(\text{OR})_4$. The synthesis of nanosized titanium dioxide in gas phase is reviewed. The advantages and disadvantages of these methods are evaluated. The research progress and developing trend of synthesis of nanosized titanium dioxide in gas phase is discussed. The focus of research is on the effect of process parameters, the method of reactant mixing, additives, external electric field and reactor configuration on the microstructure and property of nanosized titanium dioxide. Computational fluid dynamics and reaction kinetics in combination with gas phase particle models are applied in the process simulation and improvement of reactor designs, which are also an attractive research field. The vapor phase oxidation of TiCl_4 is the most competitive because of its economy, environmental protection and flexible process technology. The key problems in the process of producing nanosized titanium dioxide on a large scale in gas phase methods are in the aspects of controlling the morphology, particle size distribution, specific surface area and phase composition of nanosized titanium dioxide and preventing formation of wall scale in the reactor.

Key words: nanosized titanium dioxide; gas phase method; synthesis

纳米二氧化钛是一种重要的无机功能材料,锐钛矿型和金红石型是其 2 种常见晶型。锐钛矿型纳米二氧化钛作为一种理想的光催化材料,在空气净化、水处理、抗菌、除臭等领域有广泛的应用。金红石型纳米二氧化钛由于性质稳定、折射率高和相对较低的光催化活性而成为一种理想的紫外线屏蔽剂,广泛应用于防晒化妆品、化纤、塑料、涂料等领域。纳米 TiO_2 粉体的制备方法有很多,可以概括为气相法、液相法和固相法。气相法合成纳米 TiO_2 的优点是反应速度快,能实现连续化生产,而且制造的纳米 TiO_2 粉体纯度高、分散性好、团聚小。气相法合成纳米二氧化钛一直受到人们关注,笔者就气相

法合成纳米二氧化钛的研究状况作一概述。

1 四氯化钛氢氧焰水解法

该法与气相法生产白炭黑的原理类似,将 TiCl_4 气体导入高温氢氧焰中(700 ~ 1 000 °C)进行气相水解。 TiCl_4 氢氧焰水解法最早由德国德固萨公司(Degussa AG)开发成功^[1-2],并生产当前纳米 TiO_2 粉体的著名牌号之一 P25;除德固萨公司以外,还有美国的卡博特(Cabot)公司^[3]和日本アエロジル公司(Nippon Aerosil Co., Ltd)等采用这种方法生产纳米 TiO_2 粉体。通过这种工艺制备的纳米 TiO_2 粉体一般是锐钛矿型和金红石型的混合物,产品具有纯

收稿日期:2004-02-17;修回日期:2004-03-17

基金项目:江苏高新技术项目(BG2002011)

作者简介:姚超(1969-),男,讲师,博士生;林西平(1943-),男,博士,教授,长期从事石油化工催化应用和理论研究,通讯联系人,0519-3282818, xplin@jpu.edu.cn。

度高、粒径分布窄、表面光滑、无孔、分散性好和团聚程度较小的特点,主要用于电子材料、催化剂、紫外线屏蔽剂和功能陶瓷等。

近年来,德固萨公司又在原来工艺的基础上进行了改进,把 AlCl_3 、 SiCl_4 、 FeCl_3 等气化后,通过氮气导入氢氧焰中,与氢气、氧气和 TiCl_4 气体充分混合、反应,制备出纳米 TiO_2 复合物^[4-7]。这种纳米 TiO_2 复合物具有较高的热稳定性和分散性,用作防晒化妆品中具有优异的紫外线屏蔽性和可见光透明性。当纳米 TiO_2 用作紫外线屏蔽剂时,需要纳米 TiO_2 具有良好的耐久性,当用作光催化剂时,考虑更多的则是其光化学活性。

德固萨公司在氢氧焰反应器中,高温下用金属或非金属氧化物对纳米 TiO_2 进行掺杂,可同时掺杂一种或多种物质,通过改变掺杂物质和掺杂量可以调控纳米 TiO_2 的耐久性和光催化活性^[8-9]。该工艺特点是过程较短,自动化程度高,但其过程的温度较高,腐蚀严重,设备材质要求较严,对工艺参数控制要求精确,一般厂家难以承受。

2 四氯化钛气相氧化法

这种方法与氯化法制造普通金红石型钛白粉的原理相类似,只是工艺控制条件更加复杂和精确,在反应初期, TiCl_4 和 O_2 发生均相化学反应,生成 TiO_2 的前驱体分子,通过成核形成 TiO_2 的分子簇或粒子。由于非均相成核比均相成核在热力学上更容易,随着反应的进行, TiCl_4 在 TiO_2 粒子表面吸附并进行非均相反应,使粒子变大。

施利毅等^[10]利用 N_2 携带 TiCl_4 气体,经预热到 435℃后,经套管喷嘴的内管进入高温管式反应器, O_2 经预热后经套管喷嘴的外管也进入反应器, TiCl_4 和 O_2 在 900 ~ 1 400℃下反应。研究了氧气预热温度、反应器尾部氮气流量、反应温度、停留时间和掺铝量对 TiO_2 颗粒大小、形貌和晶型的影响,结果表明:提高氧气预热温度和加大反应器尾部氮气流量对控制产物粒径有利,纳米 TiO_2 颗粒的粒径随反应温度升高和停留时间延长而增大,当反应温度为 1 373 K, AlCl_3 与 TiCl_4 摩尔比为 0.25、停留时间为 1.73 s 时,纯金红石型纳米 TiO_2 颗粒的粒径分布为 30 ~ 50 nm。

华东理工大学^[11]首先让可燃气体与过量氧气燃烧,生成高温含氧气流,然后再与经过预热的气态 TiCl_4 (含微量晶型转化促进剂)呈一定角度交叉混合,使反应在高速下进行。同时采用外部急冷的方

法,使反应物迅速冷却,从而获得高金红石型含量的纳米 TiO_2 。

美国 University of Cincinnati 和德国 Universitat Karlsruhe^[12]开发一种高比表面积、高锐钛矿型含量的纳米 TiO_2 制造方法, TiCl_4 气体与掺杂气体首先进行预混合, TiCl_4 混合气和氧气通过同轴平行流喷嘴分别被导入温度为 1 178 ~ 1 440 K 层流扩散焰中, TiCl_4 在极短的时间(0.05 ~ 0.2 s)内发生氧化、水解反应,形成纳米 TiO_2 ,反应物预热所需的能量来自碳氢化合物(如甲烷)的燃烧;另外,在反应区附近设置针形电极,通过不同电压产生的电晕电场来调控产物的比表面积和锐钛矿型的含量。

Katzer 等^[13]研究发现不同形状电极产生的电场可以改变扩散焰的火焰结构和火焰温度,从而影响纳米 TiO_2 的原始粒径和晶型组成。但层流扩散难以达到分子级混合水平,并且长长的火焰也难实现均匀的温度场分布,这些困难对于大规模工业生产尤其严重。

Jang 等^[14-15]将 TiCl_4 、氩气、氢气、氧气、空气分别经过 5 路支管进入改进的湍流扩散焰中, TiCl_4 在 1 000℃以上的高温下发生氧化和水解反应,制得平均粒径 10 ~ 30 nm、锐钛矿含量 40% ~ 80% (质量分数)的纳米 TiO_2 粒子。研究发现 TiCl_4 浓度和燃烧气体(如氢气、氧气和空气)的流速是影响纳米 TiO_2 粒径和晶型组成的关键因素。日本昭和电工株式会社(Showa Denko Kabushiki Kaisha)采用 TiCl_4 气相氧化法制备出纳米 TiO_2 粉体和纳米氧化物复合物^[16-17]。

Spicer 等^[18]把 TiO_2 的形成看作由 TiCl_4 气相氧化、表面生长和粒子凝并组成,利用数学模型计算了 TiCl_4 浓度、反应温度和反应时间对平均粒径和粒径分布的影响。Johannessen 等^[19]利用颗粒动力学(修正的单分散模型)、凝并-团聚理论和计算流体力学模拟在扩散焰中合成纳米 TiO_2 粒子过程,在较大的范围内,模拟的纳米 TiO_2 团聚粒径和比表面积与实验结果相吻合。计算流体力学、反应动力学与气相颗粒形成模型相结合是模拟过程和改进反应器设计的重要方法。 TiCl_4 气相氧化法由于 Cl_2 可以循环使用,具有节能、环保、成本低和自动化程度高的优点,可以分别制备出锐钛矿型、混晶型和金红石型纳米 TiO_2 粉体。但由于这种工艺过程的复杂性,目前还处于实验室小试阶段,反应器的结构设计、纳米 TiO_2 粒子在反应器壁的结疤和工程放大等问题仍需深入研究。

3 钛醇盐气相氧化法

将钛醇盐蒸气导入反应器与氧气反应,由于饱和蒸气压的原因,反应前驱体一般选用钛酸异丙醇酯(TTIP)。

Yang 等^[20]研究了在多孔扩散焰反应器中的氧化 TTIP 形成纳米 TiO₂ 粒子的过程,扩散焰反应器的结构如图 1 所示。

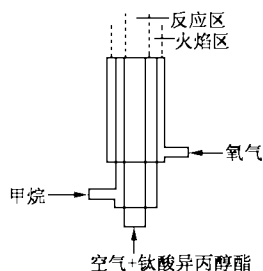


图 1 多孔扩散焰反应器示意图

扩散焰反应器由 3 根同心圆管组成,空气携带着 TTIP 蒸气由内管进入反应区,甲烷作为燃料由第 2 支管子导入火焰区,氧气经最外面的管子也进入火焰区。甲烷和氧气在火焰区燃烧产生的能量用来预热空气和 TTIP,并控制反应区的温度。研究发现,当反应温度为 400℃ 左右时,合成的纳米 TiO₂ 为无定形结构,当反应温度为 900 ~ 1 430℃ 时,纳米 TiO₂ 为锐钛矿型与金红石型的混合物,晶粒尺寸为 6.7 ~ 11.0 nm,当反应温度为 1 500 ~ 1 750℃ 时,纳米 TiO₂ 的晶型为 100% 的锐钛矿型,晶粒尺寸为 7.5 ~ 9.9 nm,形状为球形。

由于臭氧是一种高反应活性的气体,可以增加氧化反应的速度,降低活化能,从而提高反应初期 TiO₂ 的过饱和度。Schleich 等^[21]用氧气将 TTIP 蒸气带入管式反应器,同时另一路含有臭氧的氧气流也进入反应器。在 300 ~ 850℃ 下,研究了臭氧的存在对纳米 TiO₂ 粒径、晶型和比表面积的影响,发现臭氧使纳米 TiO₂ 晶粒尺寸和原始粒径变小,比表面积变大,团聚减轻,晶型转化温度提高约 100℃。当反应温度为 700℃,臭氧的摩尔分数为 1.4% 时,合成的纳米 TiO₂ 的晶粒尺寸和原始粒径最小,比表面积最大。

Arabi-Katbi 等^[22]以 TTIP 为原料,研究了火焰的方位和结构对合成纳米 TiO₂ 的影响。预混合反应器的方位主要影响停留时间,对晶型组成、颗粒尺寸有一定影响,但对粒子的形貌影响不大。在层流扩散焰反应器中合成纳米 TiO₂,反应器的混合方式和

火焰结构可以有效控制产物的平均原始粒径(10 ~ 50 nm)和晶型组成(金红石型的质量分数为 6% ~ 50%)。为增大粒径和提高产物的金红石型含量,可以通过增加甲烷气体的流量而提高反应温度来实现。

4 钛醇盐气相水解法

该工艺是将钛醇盐气化成蒸气或经喷嘴雾化成微小的液滴,然后与水蒸气反应,可以用来合成单分散的球形纳米 TiO₂;由于反应温度不高,所制备的纳米 TiO₂ 通常为非晶型或锐钛矿型,如要得到金红石型纳米 TiO₂ 还需经过高温煅烧^[23-25]。

胡黎明等^[26]用低温氮气冷激高温氮气携带的 Ti(OC₄H₉)₄ 蒸气,形成亚微米的液滴,再与水蒸气反应,在较低温度下合成了纯度高且单分散性好的纳米 TiO₂ 粒子。将上述过程分解为混合段和反应段,导出了表征颗粒成核与生长的全混反应器串级模型。该模型较好地解释了实验现象和结果,理论预测和实验研究表明,产物颗粒的粒径与反应器中流动、混合状况及反应体系的热力学性质有关。

日本曹达(Nippon Soda)株式会社和出光兴产(Idemitsu Kosan)株式会社利用氮气、氦气或空气作为载气,把钛醇盐蒸气和水蒸气分别导入反应器的反应区,进行瞬间混合和快速水解反应^[27-29]。通过改变反应区中各种蒸气的停留时间、摩尔比、流速、浓度以及反应温度来调节纳米 TiO₂ 的粒径和粒子形状。这种制备工艺可以获得平均原始粒径为 10 ~ 150 nm,比表面积为 50 ~ 300 m²/g 的非晶型纳米 TiO₂。如果将钛醇盐蒸气、水蒸气和有机表面处理剂一起导入反应器,在钛醇盐蒸气气相水解、形成纳米 TiO₂ 以后,可以对纳米 TiO₂ 粒子再进行有机表面处理,制备的纳米 TiO₂ 可用于油漆、高分子材料和催化剂等领域^[28-29]。这种工艺的特点是操作温度较低,能耗小,对材质要求不是很高,并且可以连续化生产,缺点是原料成本高,不能直接合成金红石型纳米 TiO₂。

5 钛醇盐气相热解法

该工艺以钛醇盐为原料,将其加热气化,用氮气、氦气或氧气作载气把钛醇盐蒸气经预热后导入热分解炉,进行热分解反应。

Ahonen 等^[30]将钛酸异丙醇酯导入垂直气相反应器进行热解反应,研究表明前驱体的分解温度为 200 ~ 500℃,600℃ 时颗粒直径为 21 ~ 23 nm,随着反

应温度的升高,纳米 TiO₂ 粒径逐渐增加,700 ~ 800℃ 时伴有不规则颗粒的产生,900 ~ 1 200℃ 时有面状颗粒出现,所得的纳米 TiO₂ 主要为锐钛矿型,600℃ 以上为单晶,1 200℃ 有少量金红石型出现。杨纪民等^[31]利用热解-色质联用分析系统对钛酸丁酯热解反应机理及动力学进行了研究,发现热解过程是一个复杂的多元反应过程。在 500 ~ 800℃,钛酸丁酯热解尾气产物主要是烯烃、醇、醚和醛类化合物。经热解机理分析,发现重排断裂是整个热解过程的主反应,其反应动力学常数为 3.87×10^5 ,活化能为 69.3 kJ/mol。

日本出光兴产株式会社利用钛醇盐气相热解法生产球形非晶型的纳米 TiO₂^[32],这种纳米 TiO₂ 可以用作吸附剂、光催化剂、催化剂载体和化妆品等。据称,为提高分解反应速率,载气中最好含有水蒸气,分解温度以 250 ~ 350℃ 为合适,钛醇盐蒸气在热分解炉的停留时间为 0.1 ~ 10 s,其流速为 10 ~ 1 000 mm/s,体积分数为 0.1% ~ 10%;为增加所生成纳米 TiO₂ 的耐候性,可向热分解炉中同时导入易挥发的金属化合物(如铝、锆的醇盐)蒸气,使纳米 TiO₂ 粉体制备和无机表面处理同时进行。该工艺的最大缺点是原料成本较高,产物中残炭含量高,难以合成纯金红石型的纳米 TiO₂。

6 结语

除了上述各种气相合成法外,气相法还有低温等离子体化学法^[33-34]、激光化学反应法^[35]、金属有机化合物气相沉积法^[36]、强光离子束蒸发法^[37]、乳液燃烧法^[38]等,虽然这些方法制得的粉体纯度高、粒径分布窄、分散性好,但由于生产成本低,应用价值不大。在上述各种方法中,TiCl₄ 气相氧化法由于经济、环保和生产工艺的柔性而最具竞争力。

TiCl₄ 气相氧化法是一个复杂的过程,一方面是在发生化学反应和成核、生长的同时,TiO₂ 分子、分子簇和粒子之间会发生碰撞、凝并形成团聚体,在高温下还会发生烧结和晶型转化等固相反应,而且各过程并非是简单的并联和串联过程;另一方面由于反应器涉及复杂的流动、传递、混合等工程问题,这些问题也会影响纳米 TiO₂ 的结构和性能。为了实现纳米 TiO₂ 粒子的形态、粒径分布、比表面积和晶型的有效控制,必须对过程的特点、动力学规律和影响因素进一步研究。

目前,实现 TiCl₄ 气相氧化法的规模化生产的关键是要解决氧化反应器的结构设计,反应器必须达

到以下两个目的:①使反应物在极短的时间达到高度的湍动和激烈的动量交换,使反应物达到预定的温度和分子水平的混合均匀,同时避免任何宏观的逆向流动,以确保均一的反应条件;②反应器内有较大的温度梯度,使粒子的成核与生长尽可能分开进行。反应过程既要在较高的温度下进行,使反应速率增大从而增加产物的过饱和度,有利于形成纳米 TiO₂,促使锐钛矿型向金红石型转变,反应结束后,又必须使产物迅速冷却,避免纳米粒子的凝并和烧结,使粒子变大。

参考文献

- [1] Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler (changed to Degussa AG). Process of preparing finely divided oxides by hydrolysis [P]. US 2990249, 1961 - 06 - 27.
- [2] 姚超,朱毅青,成庆堂,等.[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 20 - 24.
- [3] Cabot Corporation. Process for the production of finely-divided metal and metalloid oxides [P]. US 4048290, 1977 - 09 - 13.
- [4] Degussa AG. Temperature stabilized silicon dioxide-mixed oxide, the process for its production and use [P]. US 4297143, 1981 - 10 - 27.
- [5] Degussa AG. Titanium dioxide powder which contains iron oxide [P]. US 6406532B1, 2002 - 06 - 18.
- [6] Degussa AG. Iron oxide and silicon dioxide-titanium dioxide mixed oxide [P]. US 6534068B2, 2003 - 03 - 18.
- [7] Degussa AG. Flame-hydrolytically produced titanium dioxide mixed oxide, method of its production and its use [P]. US 5451390, 1995 - 09 - 19.
- [8] Degussa AG. Doped, pyrogenically prepared oxides [P]. US 6328944B1, 2001 - 12 - 11.
- [9] Degussa AG. Doped titanium dioxide [P]. US 6627173B2, 2003 - 09 - 30.
- [10] 施利毅,李春忠,古宏晨,等.[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 295 - 299.
- [11] 华东理工大学. 一种纳米二氧化钛的制备方法 [P]. CN 1075791C, 2001 - 12 - 05.
- [12] University of Cincinnati, Universitat Karlsruhe. Process for producing ceramic powders, especially titanium dioxide useful as a photocatalyst [P]. US 5698177, 1997 - 12 - 16.
- [13] Katzer M, Weber A P, Kasper G. [J]. Journal of Aerosol Science, 2001, 32(9): 1045 - 1067.
- [14] Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Samhwa Paints Industrial Co Ltd. Method for producing nanometer-sized ultrafine titanium dioxide [P]. US 6613301B2, 2003 - 09 - 02.
- [15] Jang H D, Kim S K. [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(3): 627 - 637.
- [16] Showa Denko Kabushiki Kaisha. Ultrafine particulate titanium oxide and production process thereof [P]. US 6544493B1, 2003 - 04 - 08.
- [17] Showa Denko Kabushiki Kaisha. Production process for ultrafine particulate complex oxide containing titanium oxide [P]. US 6548169B2, 2003 - 04 - 15.

- [4] Grabchev I. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 135(1): 41 - 44.
- [5] 刘奉岭, 宁世光. [J]. *山东师范大学学报(自然科学版)*, 1989, 4(2): 42 - 50.
- [6] Stoll Jean-Marc A, Ulrich M M, Giger W. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(13): 1875 - 1881.
- [7] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Liquid fluorescent whitening agent formulation [P]. WO 01/12771A1, 2001 - 02 - 22.
- [8] Patrick I. G F, Whiting A. [J]. *Dyes and Pigments*, 2002, 55(2 - 3): 123 - 132.
- [9] Irick Gether Jr. Non-exuding optically brightened polyolefin blend [P]. US 2002/0136912A1, 2002 - 09 - 26.
- [10] Grabchev I. [J]. *Dyes and Pigments*, 1995, 29(2): 155 - 160.
- [11] Grachev I, Bojinov V. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 139(2 - 3): 157 - 160.
- [12] Grabchev I, Rossica B. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 142(1): 73 - 78.
- [13] Grabchev I, Moneva I. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(1): 151 - 157.
- [14] 董仲生. [J]. *印染工业*, 1998, 35(5): 10 - 12.
- [15] 沈永嘉, 李红斌, 路炜. 荧光增白剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 87 - 103.
- [16] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Trazinylaminostilbene derivative as fluorescent whitening agents [P]. WO 01/19804A1, 2001 - 03 - 22.
- [17] Clariant GmbH. Mixtures of optical brighteners [P]. US 6120704, 2000 - 09 - 19.
- [18] Hoechst AG. Mischungen von optischen Aufhellern für Kunststoffe [P]. DE 19607046A1, 1997 - 08 - 28.
- [19] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Fluorescent brightener pigment compositions [P]. WO 01/98446A1, 2001 - 12 - 27.
- [20] Grabchev I, Moneva I. [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, 263(1): 1 - 4.
- [21] Hörsch P, Speck A, Frimmel F H. [J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2748 - 2756.
- [22] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Fluorescent whitening agent, its preparation and use [P]. WO 00/46336A1, 2000 - 08 - 10.
- [23] The Procter & Gamble Company. Mixtures of fluorescent whitening agent for synthetic fibers [P]. WO 01/31113A1, 2001 - 05 - 03.
- [24] Rosenau T, Potthast A, Kosma P. [J]. *Tetrahedron*, 2002, 58(49): 9809 - 9815.
- [25] 李斌栋. 催化氢化合成 DSD 酸工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2002.
- [26] 周海滨. DSD 酸合成新工艺的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
- [27] Milliken Research Corporation. Water-soluble complexes of optical brighteners and quaternary ammonium compounds which are substantially free from unwanted salts [P]. WO 99/55796A1, 1999 - 04 - 14.
- [28] Ciba Specialty Chemicals Corporation. Fluorescent whitening agents [P]. US 6210449B1, 2001 - 04 - 03.
- [29] Plum A, Braun G, Rehorek A. [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 987(1 - 2): 395 - 402.
- [30] Molinari R, Cagliardi R, Drioli E. [J]. *Desalination*, 1995, 100(1 - 3): 125 - 137.
- [31] Navpreet S. [J]. *Filtration and Separation*, 1999, 36(9): 38 - 39.
- [32] 杨刚, 刑卫红, 徐南平. [J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(2): 24 - 28.

(上接第 17 页)

- [18] Spicer P T, Chaoul O, Tsantilis S, *et al.* [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33(1): 17 - 34.
- [19] Johannessen T, Pratsinis S E, Livbjerg H. [J]. *Powder Technology*, 2001, 118(3): 242 - 250.
- [20] Yang G X, Zhuang H R, Biswas P. [J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(6): 675 - 689.
- [21] Schleich D M, Walter B. [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(5): 579 - 686.
- [22] Arabi-Katbi O I, Wegner K, Pratsinis S E. [J]. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2002, 27(6): 37 - 46.
- [23] Gablenz S, Voltzke D, Abicht H P, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17: 537 - 539.
- [24] Ahonen P P, Tapper U, Kauppinen E I, *et al.* [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 315(1 - 2): 113 - 121.
- [25] Ahonen P P, Richard O, Kauppinen E I. [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(11): 2017 - 2025.
- [26] 胡黎明, 郑柏存, 占宏晨, 等. [J]. *华东化工学院学报*, 1992, 18(4): 433 - 439.
- [27] Nippon Soda Co Ltd. Method for the preparation of spherical, fine particulate titanium oxide [P]. US 5200167, 1993 - 04 - 06.
- [28] 日本曹达株式会社. 表面钝理された球状微粒子酸化チタンの嚙造方法 [P]. JP 特开平 2 - 18325, 1990 - 01 - 22.
- [29] 出光兴产株式会社. 表面フッ素化超微粒子状酸化チタンおよびその嚙造法 [P]. JP 特开平 3 - 40919, 1991 - 02 - 21.
- [30] Ahonen P P, Moisala A, Tapper U, *et al.* [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, 4(1 - 2): 43 - 52.
- [31] 杨纪民, 胡黎明. [J]. *华东化工学院学报*, 1992, 18(4): 444 - 449.
- [32] 井上博愛, 小宮山宏, 出光兴产株式会社. 超微粒子状酸化チタンの嚙造方法 [P]. JP 特开昭 60 - 186418, 1985 - 09 - 21.
- [33] Oh S M, Kim S S, Lee J E, *et al.* [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1 - 2): 252 - 258.
- [34] Ishigaki T, Li Y L, Kataoka E. [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(9): 1456 - 1463.
- [35] 傅鹤鉴, 江庆华, 马洪, 等. [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1996, 33(5): 564 - 567.
- [36] 孙一军, 夏冠群. [J]. *材料科学与工程*, 1999, 17(4): 7 - 9.
- [37] Nakagawa Y, Grigoriu C, Masugata K, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(2): 529 - 533.
- [38] Tani T, Watanabe N, Takatori K, *et al.* [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(6): 898 - 904. ■