

液相法合成纳米金属氧化物晶体

Solution Method for Synthesizing Nanocrystal of Metal Oxide

张学俊, 付立业, 张萌萌, 刘 鹏, 郭志辉

(贵州大学 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳 550003)

ZHANG Xue-jun, FU Li-ye, ZHANG Meng-meng, LIU Peng, GUO Zhi-hui

(Guizhou Province Key Laboratory of Fermentation

Engineering & Biological Pharmacy, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

摘要: 采用液相法(溶胶-凝胶法)在阴离子交换树脂和乙醇溶剂的辅助作用下直接合成纳米级的金属氧化物晶体和掺杂的金属氧化物晶体,经乙酸异戊酯为溶剂共沸干燥后得到高分散性的纳米微粉。电子显微镜和 X 衍射光谱的分析,证实了这些高分散性纳米微粉具有明确的晶体结构,并且表现出很高的光催化活性和抗菌灭菌的性能。

关键词: 液相法; 阴离子交换树脂; 有机溶剂; 共沸干燥; 纳米晶体

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0053-07

Abstract: The solution method, such as the sol-gel process, could directly synthesize nano-scale metal oxide crystal and dope nano-scale metal oxide crystal under assistance of anion-exchange resin and organic solvent. The synthesized nano-scale crystals were dried through the azeotropic distillation using iso-amyl acetate as azeotropic solvent and a highly dispersed powder was obtained. The analysis that conducted on transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometer (XRD) demonstrated the nano-scale powder did possess distinctly crystalline structure, and showed a high photo-catalysis and anti-bacterial that only crystal had.

Key words: solution method; anion-exchange resin; organic solvent; azeotropic drying; nanocrystal

纳米材料作为催化剂已得到了广泛的应用。而作为催化剂并表现出高活性催化能力的纳米材料很多是具有半导体特性的金属氧化物或者掺杂的金属氧化物。具有半导体特性是固体光催化剂的一大特点。然而,金属氧化物及掺杂金属氧化物的半导体特性只有当它们形成晶体的时候才能表现出来。所以,获得氧化物或者掺杂氧化物晶体是制备催化剂的首要条件,而具有纳米尺寸的晶体则能更加充分地、高效地将其催化特性发挥出来。

目前制备纳米尺度的金属氧化物晶体通常是采用液相法,但是现在常用的液相法需首先合成出该金属(或掺杂)的氢氧化物,然后在与之相关的温度条件下焙烧($> 300^{\circ}\text{C}$),使之转化成氧化物晶体。然而,焙烧过程中氧化物晶体的形成是一个相变过程,在高温下新的晶界的形成以及晶界的扩展将导致液相法合成的微粒粒径发生改变而长大。此外,煅烧时晶体相转化过程也不利于包覆纳米材料的制备,容易造成两相的分离,以及掺杂元素有可能析出而导致掺杂失败。

本工作提出的合成方法是在有机溶剂条件下控制水分,以强阴离子交换树脂作为反应剂,在提供反应剂

OH^- 的同时吸附上金属盐中的阴离子(Cl^- , NO_3^- 等),合成出高纯度的金属氢氧化物,由于金属氢氧化物通常有着很强的失水生成氧化物的倾向,而这一倾向在有机溶剂(如乙醇)中变得更加的明显,更容易失水生成氧化物,并随着合成反应的进行逐渐生成一定尺寸的纳米晶体。

未经高温灼烧直接合成的(掺杂)金属氧化物纳米晶体表现出很高催化活性和抗菌杀菌能力,因为它们表面仍保留大量的羟基,更有利于与水分子、有机溶剂、有机化合物亲和。所以在无机催化剂的合成上,液相法直接合成金属氧化物纳米晶体是十分重要的。

1 实验

1.1 纳米晶体的合成

在密闭的反应烧瓶中装入 200mL 阴离子交换树脂(DOWEX Monosphere 550A U PW(OH), Dow Chemical Company, Midland, MI), 100mL 无水乙醇,在搅拌的条件下滴加含有一定浓度金属盐(必要时含有要求浓度的掺杂元素)的乙醇溶液,同时采用鼓气

的方式向反应液中通入 NH_3 气体, 以便加速金属元素的水解反应(详细操作过程见参考文献[1, 2])。实验中反复更换阴离子交换树脂, 直到反应液中不再含氯离子(经 AgNO_3 检验: 将上清液用针头过滤器过滤后, 滴入硝酸调整为酸性, 再滴入硝酸银直至无白色沉淀生成)。实验中所有交换过的树脂集中于三角瓶中, 加入新鲜溶剂, 洗涤三次收集残余的沉淀物质。洗涤溶液合并后, 加入新鲜树脂于摇床振荡, 重复多次, 除尽洗涤液中的氯离子, 然后与前面所得溶液合并。合并后的溶液静止 48~72h 后形成上层略微混浊的溶液和下层浓稠沉淀层。

1.2 微粉的回收

将上述静止后分层的上层溶液移走, 往下层浓稠沉淀中加入有机溶剂乙酸异戊酯于摇床上振摇均匀, 然后于玻璃蒸发装置中共沸蒸馏, 蒸馏过程中保持搅拌。当蒸馏除去 3/4 溶剂后多次补加新鲜乙酸异戊酯, 直至蒸发温度上升至溶剂的沸点(143℃), 继续搅拌蒸发至干, 最后于蒸发皿中在红外灯下彻底干燥, 得到高分散性的纳米微粉。

1.3 溶液黏度的测定

合成过程中, 氢氧化物沉淀会发生团聚形成聚合物, 聚合物的生成将会导致反应溶液的黏度升高。反应过程中反应体系的黏度测定采用乌氏毛细管黏度计, 毛细管内径为 0.7~0.8mm。反应过程中 Cl^- 含量的测定采用莫尔法(Moire technique)滴定, 铬酸钾为指示剂, 硝酸银的浓度为 0.02mol/L。

1.4 表征

粉体的物相结构分析采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)(Bruker, west Germany), 2θ 角扫描从 10~80°, 每 0.02° 读取一个数据, 4(°)/min, 铜靶温度控制在 20℃。粉体的形貌及尺寸用电子显微镜观察, 采用 LaB₆ 高倾转型透射电镜(TEM)(JEOL, 型号为 JEM-2010(HT), Japan), 以及大型电子显微镜(JEOL, 型号为 JEM-2010FEF, Japan)。

2 结果与讨论

为了验证本方法对纳米金属氧化物晶体的合成, 本工作对不同金属元素进行了合成实验, 基体元素有 Sn 和 Zn, 掺杂元素有 Sb 和 Mg。

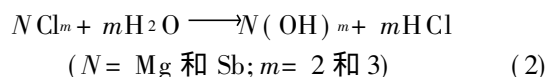
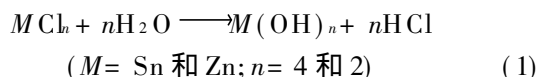
2.1 金属盐的水解与阴离子交换反应

绝大多数金属元素都具有水解生成氢氧化物的特性, 并且, 在条件合适的情况下, 很多金属元素的氢氧化物都有失水生成氧化物的倾向。

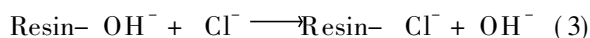
本工作所提出的合成方法涉及到, 在非水条件

下, 通过离子交换树脂在结合上氯离子的同时, 为金属水解生成氢氧化物沉淀提供反应剂氢氧根离子, 同时在这一过程中由于有机溶剂乙醇具有吸水性, 加速了金属氢氧化物的失水作用而转化成氧化物晶体。

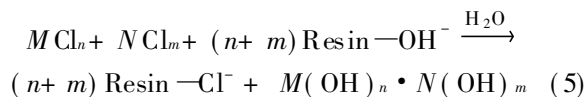
用于制备金属氢氧化物的金属盐主要为氯化物、硝酸盐以及醋酸盐, 其中氯化物金属盐比较广泛(除了银、铜等元素外), 且在水中容易转化成氢氧化物, 更主要的是氯离子是一种在阴离子交换树脂上交换能力很强的离子, 其与强阴离子交换树脂亲和的能力是氢氧根的 25 倍。在水溶液中, 氯化物金属盐在水里面很容易发生如下水解:



这儿 $M\text{Cl}_n$ 代表主体金属元素氯化物, $N\text{Cl}_m$ 代表掺杂金属元素氯化物。而生成盐酸则与阴离子交换树脂发生如下的反应:

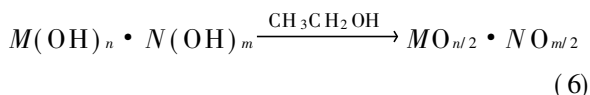


式中 Resin 为树脂, 合并 (1) - (4) 式得到总反应式



从以上的反应可以看出, 反应前后没有发生量的变化。反应进行到这一步得到的产物主要还是氢氧化物, 如果反应是在水溶液中进行, 则先生成溶胶, 之后氢氧化物沉淀之间的脱水导致缩聚反应的发生, 形成了具有空间网状结构的凝胶^[3]。

然而, 在本合成方法中, 由于反应是在有机溶剂乙醇中进行, 溶剂中仅含有控制加入的少量水分。而众所周知, 乙醇溶剂具有较强的吸水性(如 70% 的乙醇溶液能使细菌失水)。在乙醇溶剂的辅助作用下, 本身就具有失水生成氧化物倾向的金属氢氧化物更容易发生分子间的脱水而生成氧化物。



由于脱水是在分子间发生的, 脱水之后则会在分子之间生成氧桥建, 随着这种脱水反应继续, 也就逐渐形成晶核, 并长大成掺杂的氧化物晶体。

这儿 $M\text{Cl}_n$ 代表主体金属元素氯化物, $N\text{Cl}_m$ 代表掺杂金属元素氯化物。由于在反应中控制了水分的含量, 再加上金属氢氧化物的失水, 反应体系中的水分只是起到催化剂的作用, 不会发生损失, 反而由于 OH^-

生成氧化物时失水而稍有增加。

2.2 水解过程中氧化物晶体的生成

目前最流行的合成金属氧化物纳米材料的液相法当数溶胶-凝胶法。常规的溶胶-凝胶法是在水溶液中使金属盐水解生成氢氧化物,在此过程中金属氢氧化物首先生成溶胶,随着副产物阴离子不断被洗涤除去,溶胶则会逐渐长大形成疏松的絮状沉淀,当副产物阴离子被最终除尽,则沉淀会迅速地生成凝胶,这种凝胶具有大的空间网状结构^[3],网格中含有大量的水分。具有空间网状结构的凝胶的生成显然对合成纳米材料是不利的,因为这种凝胶干燥后必须经过研磨才能达到纳米尺度,而研磨得到的纳米材料的最大缺点就是粒径尺度的分布范围宽。

本工作在溶胶-凝胶法的基础上做了改进,反应在乙醇溶剂中进行,在反应中控制乙醇中的水分含量,通过控制 pH 和阴离子交换树脂的更换速度来控制反应速度。同样,在合成过程中首先生成的溶胶,随着离子交换树脂在提供反应剂 OH^- 参与金属离子的水解反应的同时不断地吸附移走副产物阴离子,溶胶颗粒逐渐长大。但是由于反应中的水分有限,乙醇溶剂阻碍了凝胶的生成。此外,由于乙醇对水分子具有很高的亲和性,有助于金属氢氧化物脱水,使得脱水的过程还在溶胶阶段就开始发生。

图 1 是合成掺锑二氧化锡时乙醇溶液相对黏度的变化,图 2 是合成掺锑氧化锌时乙醇溶液相对黏度的变化过程。水解的金属离子锡是四价的,而锌是二价的,四价的锡氢氧化物更容易形成空间网状结构,所以其整个合成过程中溶液的相对黏度比锌高。但是,无论是掺锑二氧化锡还是掺锑氧化锌的合成,溶液的相对黏度都经历了三个阶段的变化,沉淀的生成,沉淀的长大,和沉淀的失水晶体化。从图 1 和图 2 可以看出,由于沉淀的生成,反应溶液的相对黏度提高了,而随着水解反应的继续进行,溶液中的氯离子浓度逐渐减少,相对黏度逐渐增大,这说明生成的沉淀微粒在长大,而造成微粒之间的相互间的摩擦力增大,实验中可以看到沉淀的附壁粘连现象越来越明显。但是图 1 和图 2 又表明,当黏度达到一定值后又会出现相对黏度的下降,这说明此时的沉淀微粒没有继续长大,而黏度的下降则是由于沉淀微粒内部的氯离子已完全被氢氧根离子取代,且氢氧根之间容易发生进一步的脱水生成氧化物,乙醇溶剂则促进这种沉淀微粒内部的脱水作用,从而导致沉淀微粒向内收缩,微粒的表面积也随之下降,微粒间摩擦力下降,黏度也因此也下降。沉淀微粒在合成过程中导致黏度变化的原因用示意图 3 作解释。

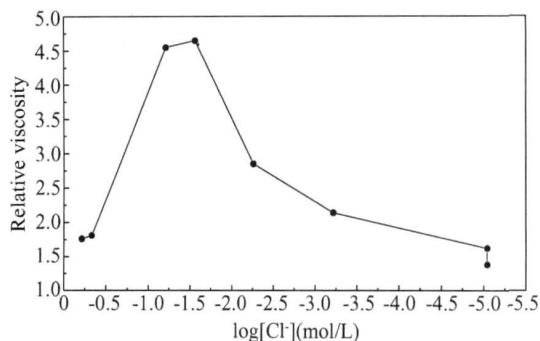


图 1 合成掺 Sb 的 SnO_2 纳米晶体时, 水解过程中溶液相对黏度 η_r 随 Cl^- 浓度变化图
Fig. 1 The solution relative viscosity, η_r , varies with $[\text{Cl}^-]$ in hydrolysis when synthesizing Sb-doped SnO_2 crystal

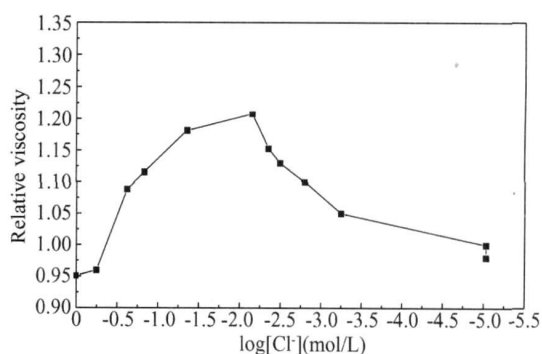


图 2 合成掺 Sb 的 ZnO 纳米晶体时, 水解过程中溶液相对黏度 η_r 随 Cl^- 浓度变化图
Fig. 2 The solution relative viscosity, η_r , varies with $[\text{Cl}^-]$ in hydrolysis when synthesizing Sb-doped ZnO crystal

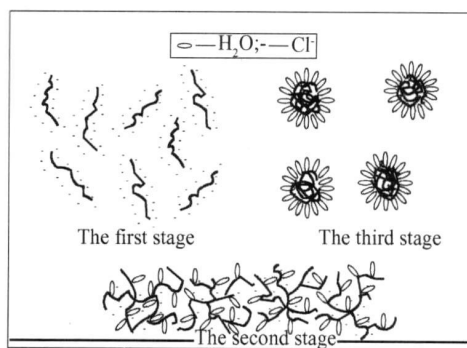


图 3 SnCl_4 和 SbCl_3 掺杂时的水解行为示意图
Fig. 3 The scheme of hydrolysis behaviors of SnCl_4 mixed with SbCl_3

2.3 合成材料的回收

纳米材料的合成只是材料制备的一个方面,而如何获得这些保持了原来合成形状和尺寸的材料是纳米材料制备中另一大难题。在液相法合成的溶剂中常常含有水分,如金属盐含有的结晶水等,在有机溶剂中这些水分总是吸附在合成沉淀胶体的表面,在干燥过程中随着溶剂的蒸发颗粒之间相互接触而形成颗粒间的

水膜层, 这层水膜具有毛细水的性质, 表面张力很大, 从而将微粒相互拉近而团聚结块。目前, 对液相法合成的纳米材料的回收已有多种方法被报道, 如超临界干燥法^[4, 5]、冷冻干燥法^[6, 7]、微波干燥法^[8]、以及共沸干燥法^[9-11]。然而, 大量的研究发现, 前面三种干燥方法是通过减少毛细水的表面张力来减少合成材料的团聚, 而后一种方法则是通过共沸, 在微粒还没有发生团聚之前就将微粒表面的水分除去, 认为共沸法是一种更有效的避免合成材料团聚的方法。不过, 现在多数的共沸方法都是以正丁醇为共沸溶剂。本实验却证实正丁醇不是十分理想的共沸溶剂, 虽然它与水有较

好的亲和性, 可以使具有表面水膜层的微粒胶体分散在该溶剂中, 但是正丁醇可以溶解高达 21% 的水分, 这就不利于微粒表面水分的完全脱去。实验证实, 乙酸异戊酯是一种十分理想的共沸溶剂。

图 4 为直接蒸馏回收合成材料与正丁醇和乙酸正丁酯为共沸溶剂回收材料的直观比较。可见乙酸正丁酯为共沸溶剂时, 微粒的团聚性最低, 而直接蒸馏干燥得到合成材料有明显的团聚结块现象, 而正丁醇为共沸溶剂时回收的材料也有一定程度的团聚作用, 色泽介于直接蒸馏和以乙酸正丁酯之间, 微粒间的疏松程度也不及以乙酸正丁酯为共沸溶剂干燥得到合成材料。

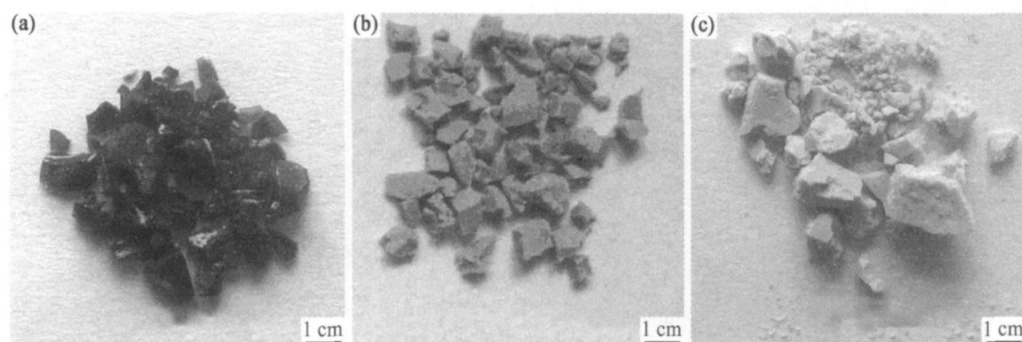
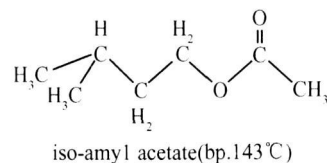
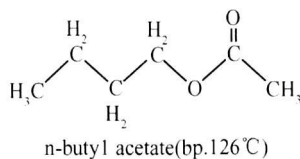
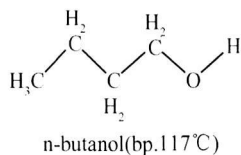


图 4 掺锑二氧化锡干燥后的照片 (a) 直接蒸馏干燥;
(b) 正丁醇为共沸溶剂干燥; (c) 乙酸正丁酯作共沸溶剂干燥

Fig 4 The images of antimony-doped tannic oxide dried by
(a) direct distillation (ethanol); (b) *n*-butanol as azeotropic agent; (c) *n*-butyl acetate as azeotropic agent

通过进一步的实验发现, 分子结构与乙酸正丁酯相似的乙酸异戊酯具有更好的共沸干燥的作用, 干燥得到的微粉具有更高的疏松性, 电子显微镜照片显示, 微粒的形貌和结构仍旧保持着液相合成时的原状。从分子结构上分析, 正丁醇一端有一个羟基, 与微粒表面的羟基生成氢键后在微粒的表面覆盖的面积不大, 相比之下, 乙酸正丁酯的羰基氧位于分子的中间, 与微粒

表面生成氢键后覆盖的面积大, 当它在共沸干燥过程中置换了水分子而附着在微粒表面时, 覆盖的面积增大, 阻碍了微粒之间接触, 提高了微粒的分散性。而乙酸异戊酯的分子在置换了微粒表面的水分子以后, 覆盖的面积更大, 干燥微粉的分散性更高。此外, 乙酸正丁酯的沸点是 126℃, 而乙酸异戊酯得沸点是 143℃, 共沸干燥时的脱水速率更快、更彻底。



实验中还对 1,4-二丁醇, 正丁醚做了共沸实验研究。在 1,4-二丁醇中, 由于溶剂的两端都有羟基, 和微粒表面的氧原子生成氢键, 干燥后的产物形成胶块, 很硬, 外观类似直接干燥回收的材料, 呈棕褐色(见图 4a 以及参考文献[2])。而采用正丁醚作共沸溶剂时, 尽管在分子中含有氧原子, 但是受到两端羟基的阻碍, 无法与微粒表面生成氢键, 微粒无法像在乙酸正丁酯和乙酸异戊酯中那样可以均匀分散, 而是形成明显

的互不相容的两相, 也不能达到在除去水分的同时分散胶体微粒的目的。由此得出三条经验规则: (1) 共沸溶剂分子中至少应含有氧之类的原子, 以便与微粒表面羟基生成氢键, 使微粒可以分散在该溶剂中; (2) 该原子应该位于烷烃链的中部, 以便烷烃链可以覆盖微粒表面更大的面积, 降低微粒间的相互作用力; (3) 溶剂应该有较高的沸点, 可以缩短共沸干燥时间, 提高共沸除水的效率。

2 4 水解产物氧化物晶体的表征

在前面的讨论中说到, 由于反应是在乙醇溶剂中进行, 在这种条件下当金属离子生成氢氧化物时就很容易脱水而发生分子间的聚合, 生成排列整齐的金属氧化物晶体。这一现象通过 X 衍射谱和电子显微镜的分析得到确认。

图 5 中显示, 本方法合成的掺锑二氧化锡经过乙酸异戊酯共沸干燥后即得到纳米晶体。图 5a 是晶体微粉的外观, 显示出了很高的分散性和粒径的均匀性。

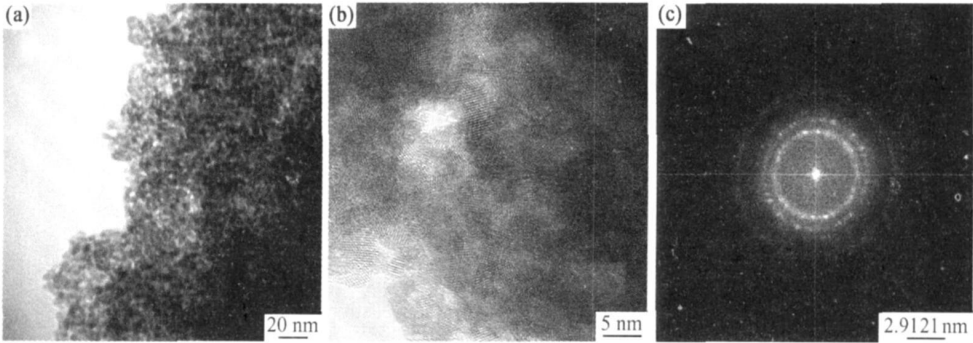


图 5 掺锑二氧化锡纳米晶体材料透射电子显微镜照片(a, b)和电子衍射花样图(c)

Fig 5 The images of antimony-doped tannic oxide nanocrystalline materials under transmission electron microscope (TEM) (a, b) and the electron diffraction pattern (EDP) picture (c)

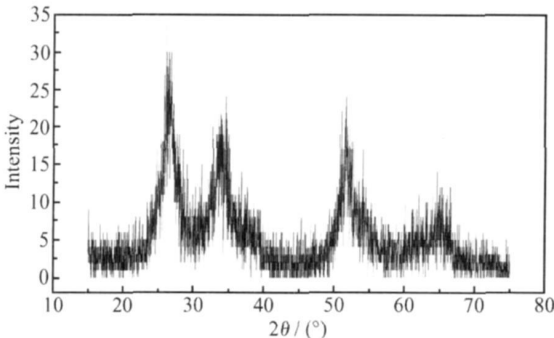


图 6 掺锑二氧化锡纳米晶体的 X 衍射图

Fig 6 Patterns of X ray diffraction for antimony-doped tannic oxide nanocrystalline materials

采用同样的方法合成了掺镁氧化锌和掺锑氧化锌, 经过乙酸异戊酯共沸干燥后得到的微粉具有很高的分散性, 而且保持其原有的晶体结构和形貌。图 7 表明, 未掺杂的氧化锌生成的晶体仍旧保持了氧化锌原有的柱状晶形, 而当掺杂以后, 便有片状的六棱晶体生成, 见图 7b 中的箭头所指。尽管纯氧化锌的晶体也是六棱形的柱状晶形, 但是掺杂后生成的六棱晶体是片状。通过 X 衍射光谱发现, 这种片状的六棱晶体的晶格参数与柱状的六棱形晶体的晶格参数是有区别的。图 8 显示, 当掺镁量的摩尔比为锌的 1/5 时, 在 2θ 角为 11.5° 时出现了明显的晶体衍射峰, 并在 17, 22,

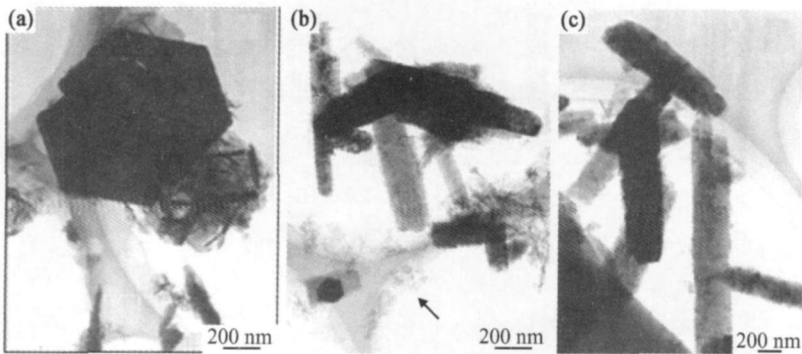


图 7 掺镁氧化锌的电子显微镜照片 (a) Zn: Mg = 5: 1; (b) Zn: Mg = 10: 1; (c) 未掺杂的纯氧化锌

Fig 7 TEM images of Mg-doped zinc oxide (a) Zn: Mg = 5: 1; (b) Zn: Mg = 10: 1; (c) non-doped zinc oxide

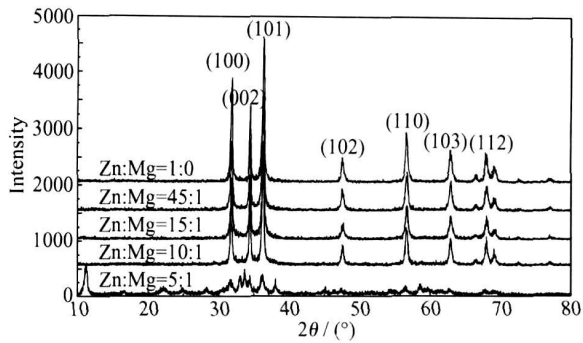


图 8 不同 Mg 掺杂比例 ZnO 的 XRD 谱
Fig 8 XRD patterns of ZnO nano-particle doped with Mg in different molar ratio

25°和 28.5°出现四个小的衍射峰, 其中 22°的峰比较明显。衍射峰的不同说明掺杂后有新的晶相生成。

氧化锌是一种无机的抗菌剂, 在医用上作为胶布粘胶剂中的填料。在实验室里对这种材料的抗大肠杆菌(*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*) 做了研究, 实验表明, 掺杂后的氧化锌在日光的照射下抗菌的能力显著提高, 最明显的为掺镁摩尔比为 1/10 的氧化

锌, 抗菌能力分别达到 84.7% 和 91.4%, 而作为对比的纯氧化锌则分别为 65.4% 和 70.2%。掺锡氧化锌同样也在适当的摩尔比条件下可以生成新的晶体相。图 9 的掺锡二氧化锡晶体的电子显微镜照片表明, 在正常的氧化锌柱状晶体中出现了接近球状的掺锡氧化锌晶体(见图 9b)。而且掺杂比例越高时, 柱状的氧化锌晶体发育越差, 这一点可以通过图 9 的电镜照片和图 10 的 X 衍射图清晰地观察到, 掺杂元素的摩尔比越低, 对氧化锌晶体生长的干扰越少, 氧化锌晶体的尺寸越大。与掺镁氧化锌相比, 掺锡氧化锌的抗菌灭菌效果更加的明显, 掺锡摩尔比为 1/10 时, 其效果最为明显, 对大肠杆菌和金葡萄的杀灭率分别为 93.4% 和 95.9%。而这种灭菌效果只有在光照的条件下才能达到, 也就是在光照的条件下, 半导体的掺杂氧化锌晶体可以在光照下催化产生高活性的 OH^- 自由基, 杀灭细菌^[12-14]。必须指出的是, 这种杀菌作用只与氧化锌掺杂导致的半导体特性提高有关, 而与掺杂的元素种类无关, 因为当掺杂元素的摩尔比提高达到 1/5 时, 灭菌的效果反而明显下降。

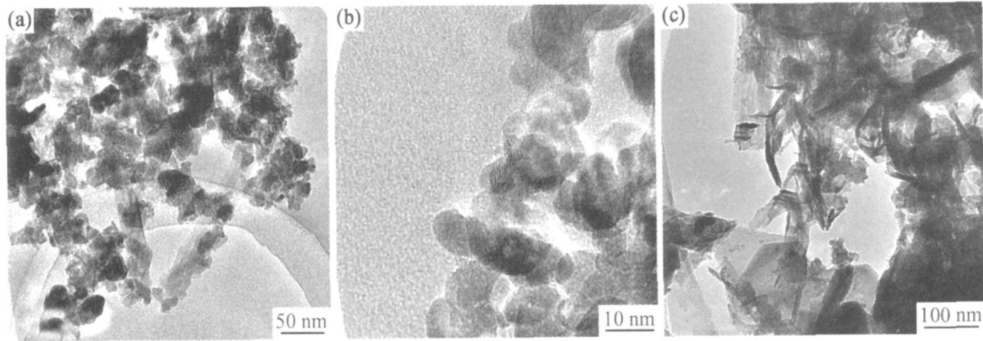


图 9 掺锡氧化锌的电子显微镜照片 (a, b) Zn: Sb = 10: 1; (c) Zn: Sb= 15: 1
Fig 9 TEM images of antimony-doped zinc (a, b) Zn: Sb = 10: 1; (c) Zn: Sb = 15: 1

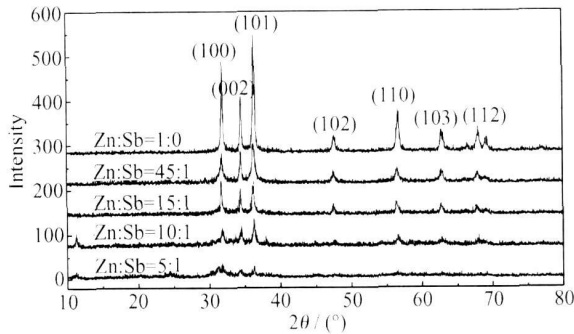


图 10 不同 Sb 掺杂比例 ZnO 的 XRD 谱
Fig 10 XRD patterns of ZnO nano-particle doped with Sb in different molar ratio

3 结论

- (1) 采用液相法可以直接合成掺杂纳米晶体材料, 因为合成过程中最高温不超过 143 °C(乙酸异戊酯的沸点), 可以说是常温条件下进行的, 143 °C 的温度条件下还不足以使金属氢氧化物脱水转变成氧化物晶体。
- (2) 无论是电子显微镜还是 X 衍射都证实该方法合成得到的纳米微粉具有十分完好的晶体结构。在催化反应^[15]中和抗菌灭菌中表现出了半导体晶体材料所具有的特性。
- (3) 本方法是一种液相法直接合成金属氧化物晶体, 特别是掺杂氧化物晶体催化剂的例行的方法。

参考文献

- [1] ZHANG Xue-jun, LIANG Hong-bo, GAN Fu-xing. Novel anion exchange method for exact antimony doping control of stannic oxide nanocrystal powder[J]. Am Ceram Soc, 2006, 89(3): 792–798.
 - [2] YANG Fen, ZHANG Xue-jun, MAO Xu-hui, et al. Synthesis and characterization of highly dispersed antimony-doped stannic hydroxide nanoparticles: effects of the azeotropic solvents to remove water on the properties and microstructures of the nanoparticles[J]. Am Ceram Soc, 2007, 90(4): 1019–1028.
 - [3] DIAO Y, WALAWENDER W P, SORESENSEN C M, et al. Hydrolysis of magnesium methoxide. effects of toluene on gel structure and gel chemistry[J]. Chem Mater, 2002, 14 (1): 362–368.
 - [4] BOUJDAY S, W NCH F, PORTES P, et al. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powder elaborated by sol-gel route and supercritical drying [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83(4): 421–433.
 - [5] PARK CH, BELL A T, TILLEY T T D. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-magnesia catalysts prepared by thermolysis of OV(OtBu)₃ in the presence of nanocrystalline MgO[J]. Catalysis, 2002, 206(1): 49–59.
 - [6] VIDAL K, LEZAMA L, ARRORTUA M I, et al. Magnetic characterization of Nd_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-x}Co_x)O₃ perovskites[J]. Magnetism and Magnetic Mater, 2005, 290–291(4): 914–916.
 - [7] SHLYAKHTIN O A, OH Y-J, TRETYAKOV Y D. Preparation of dense La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ceramics from freeze-dried precursors[J]. Eur Ceram Soc, 2000, 20(12): 2047–2054.
 - [8] HWANG K-T, AUH K-H, KIM G-S, et al. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposite[J]. Mater Lett, 1997, 32(4): 251–257.
 - [9] HU Z S, DONG J X, CHEN G X. Replacing solvent drying technique for nanometer particle preparation[J]. Colloid and Interface Sci, 1998, 208(2): 367–372.
 - [10] FRAZEE J W, HARRIS T. M. Processing of alumina low-density xerogels by ambient pressure drying [J]. Non-Cry Sol, 2001, 285(1–3): 84–89.
 - [11] LUAN W-L, GAO L, GUO J-K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation[J]. Nanostructured Mater, 1998, 10(7): 1119–1125.
 - [12] HOFFMAN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95 (1): 69–96.
 - [13] HOUK L, JOHNSON S K, FENG J, et al. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte[J]. Appl Electrochem, 1998, 28(11): 1167–1177.
 - [14] STEVENSON M, BULLOCK K, LIN W Y, et al. Sonolytic enhancement of the bactericidal activity of irradiated titanium dioxide suspensions in water[J]. Res Chem Intermed, 1997, 23(4): 311–323.
 - [15] 刘鹏, 郭志辉, 张学俊, 等. 阴离子交换合成氧化锌纳米晶体粉新方法 & 粉体光催化活性[J]. 纳米科技, 2008, 5(1): 64–69.
-
- 收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-18
- 作者简介: 张学俊(1952—), 男, 教授, 主要从事纳米材料合成和纳米材料催化, 以及天然产物、天然生物材料的研究, 联系地址: 贵阳市贵州大学蔡家关校区发酵工程与生物制药重点实验室(550003)。E-mail: xzhang203@yahoo.com.cn
-
- (上接第 52 页)
- [2] 俞英, 顾伯钊, 吴震霄, 等. TiO₂在光照下分解有机污水的研究[J]. 石油大学学报, 1994, 18(2): 90–95.
 - [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 88–90.
 - [4] 何媛媛, 李正山, 范莉, 等. TiO₂硅藻土复合光催化剂研制及光催化氧化水中亚甲基蓝的研究[J]. 染料与染色, 2005, 42(1): 53–54.
 - [5] 王玉萍, 彭盘英, 丁海燕, 等. TiO₂/活性炭负载光催化剂的制备与光催化性能[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 611–617.
 - [6] 刘勋, 栾亚兰, 刘恒, 等. 纳米TiO₂/天然矿物复合光催化材料的制备[J]. 矿产综合利用, 2004, (1): 10–14.
 - [7] BYME J A, EGGINS B R, BROWN M D, et al. Immobilization of TiO₂ powder for the treatment of polluted water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, (17): 25–36.
 - [8] 赵其仁, 李林蓓. 硅藻土开发应用及其进展[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(2): 96–102.
 - [9] 刘杰, 刘岗. 硅藻土废滤渣的再生利用[J]. 化工技术经济, 2005, 23(8): 23, 24, 28.
 - [10] 徐樟明. 硅藻土在环保、生态中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, (5): 77, 90.
 - [11] 曾长庆, 谢木章, 宋玉华, 等. 硅藻土、粉煤灰的活化及其在印染废水处理中的应用[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1975, (1): 117–126.
 - [12] MOUNIR B, PONS M N, ZAHRAA O, et al. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148: 513–520.
 - [13] 范山湖, 孙振范, 邹泉周, 等. 偶氮染料吸附和光催化氧化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 25–29.
-
- 基金项目: 河北省自然科学基金(B2005000097) 重点资助项目
- 收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-08-20
- 作者简介: 丁士文(1954—), 男, 教授, 从事无机合成与纳米材料方面研究, 联系地址: 河北大学化学与环境科学学院(071002)。E-mail: dingsw@hbu.edu.cn
-