纳米二氧化钛的制备方法研究进展

张　超

（贵州东华工程科技股份有限公司，贵州 贵阳　550002）

［摘　要］纳米二氧化钛（TiO_2）作为一种重要的无机功能材料，因其优异的光催化性能、紫外线屏蔽能力及独特的物理化学性质，在环境治理、能源转化、传感器、自清洁材料等领域具有广阔的应用前景。本文系统综述纳米二氧化钛的主要制备方法，包括液相法（溶胶-凝胶法、沉淀法、胶溶法、水热法、溶剂热法及微乳液法）、气相法（$TiCl_4$气相氧化法、钛醇盐气相法、化学气相沉积法及火焰喷雾热解法）及固相法三大类。详细阐述各方法的原理、工艺特点、关键影响因素及优缺点，并从工业化角度对各类方法的工艺成熟度和经济效益进行比较分析。最后，对纳米TiO_2制备技术的发展趋势进行了展望。

［关键词］纳米二氧化钛；制备方法；溶胶-凝胶法；水热法；气相法；胶溶法

［中图分类号］TQ134.1　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0069-10

Research progress on preparation methods for nanometer titanium dioxide

ZHANG Chao

（*Guizhou East China Engineering Co., Ltd., Guiyang* 550002, *China*）

Abstract: As an important inorganic functional material, nanometer titanium dioxide (TiO_2) has broad application prospects in environmental remediation, energy conversion, sensors, self-cleaning materials and other fields due to its excellent photocatalytic performance, ultraviolet shielding capability and unique physicochemical properties. The main preparation methods of nanometer TiO_2 are reviewed, including liquid-phase method (sol-gel method, precipitation method, colloidal chemical method, hydrothermal method, solvothermal method and microemulsion method), gas-phase methods ($TiCl_4$ vapor-phase oxidation, titanium alkoxide vapor-phase method, chemical vapor deposition and flame spray pyrolysis) and solid-state methods. The principles, process characteristics, key influencing factors, advantages and disadvantages of each method are described in detail. Furthermore, the technological maturity and economic benefits of each method are compared and analyzed from an industrialization perspective. Finally, the development trends of TiO_2 preparation technology are prospected.

Key words: nanometer titanium dioxide; preparation method; sol-gel method; hydrothermal method; gas-phase method; colloidal chemical method

0　引言

纳米TiO_2是一种宽禁带半导体材料，当粒径减小到纳米尺度（1～100 nm）时，其比表面积急剧增大，表面原子数增多，表面活性显著提高，从而表现出优异的光催化活性、紫外线屏蔽能力、超亲水性和奇特的颜色效应等特殊性能[1]。这些特性使其在光催化降解有机污染物、太阳能电池、传感器、抗菌材料、自清洁玻璃、化妆品添加剂等领域获得了广泛应用[2]。

纳米TiO_2的晶型主要有锐钛矿型、金红石型和板钛矿型3种。其中，锐钛矿型具有较高的光催化活性，金红石型则具有更好的热稳定性和紫外线屏蔽能力[3]。不同晶型的纳米TiO_2适用于不同的应用场景，因此制备过程中晶型的调控至关重要。目前，研究者已开发出多种制备纳米TiO_2的方法，总体上可分为液相法、气相法和固相法三大类[4]。其中，液相法因设备简单、操作方便、易于控制产物形貌和粒径等优点应用最为广泛。本文在系统梳理

收稿日期：2026-07-10

作者简介：张　超（1979—　），男，湖南岳阳人，高级工程师，主要从事硫、磷、钛化工的设计与研发工作。

现有文献的基础上，对纳米TiO_2各类制备方法的原理、工艺特点和研究进展进行综述，以期为相关领域的研究与工业化生产提供参考。

1 液相法

液相法是目前制备纳米TiO_2应用最为广泛的方法，其基本原理是在液相体系中通过化学反应生成TiO_2的前驱体，再经干燥、热处理等步骤获得纳米TiO_2粉体或薄膜[5]。液相法主要包括溶胶–凝胶法、沉淀法、胶溶法、水热法、溶剂热法和微乳液法等[6]。

1.1 溶胶–凝胶法

溶胶–凝胶法（Sol-Gel 法）是制备纳米TiO_2最为经典和常用的方法之一。该法以钛醇盐（如钛酸丁酯、钛酸四异丙酯等）或无机钛盐为前驱体，在适当的溶剂（通常为无水乙醇）中经水解、缩合反应，形成稳定的溶胶体系，再经陈化、凝胶化、干燥和热处理等步骤获得纳米TiO_2粉体或薄膜[7]。

溶胶–凝胶法制备纳米TiO_2的典型工艺流程为：将钛醇盐溶于无水乙醇中，在搅拌条件下缓慢加入去离子水，通过控制水解速率形成透明溶胶；溶胶经陈化后形成三维网络结构的凝胶；凝胶经干燥去除溶剂后得到无定形TiO_2前驱体；最后经高温煅烧获得晶型完整的纳米TiO_2粉体[8-10]。Kim 等[11]系统综述了以钛酸四异丙酯为前驱体、采用溶胶–凝胶法制备纳米TiO_2的最新研究进展，对工艺参数优化（前驱体浓度、水解比、pH、煅烧温度等）、掺杂改性和应用领域进行了全面总结，指出该法所得纳米TiO_2材料在亚甲基蓝中降解 1 h 分解率可超过 94.96%。

溶胶–凝胶法的优势在于：（1）反应条件温和，通常在室温或较低温度下进行；（2）产物纯度高，化学成分均匀；（3）易于通过调整工艺参数实现对粒径、晶型和形貌的调控；（4）可方便地进行掺杂改性，制备复合纳米材料。卢帆等[12]以乙二醇作为螯合剂，在酸性条件下控制钛酸正丁酯的水解和缩合反应速度，通过调节催化剂的种类及前驱体浓度，制备了粒径 52 ~ 942 nm 的纳米二氧化钛粒子，且将二氧化钛在 350 ℃或 800 ℃下煅烧后可以分别转化为锐钛矿或金红石相。王立群等[13]研究表明，经 430 ℃热处理得到的二氧化钛纳米晶体主要表现为锐钛矿结构，随着保温时间从 1 h 延长至 3 h，纳米晶体的平均粒径从 13.7 nm 增大到 43.7 nm。Li 等[14]采用溶胶–凝胶法通过掺杂Fe^{3+}、Ag^{+}和La^{3+}等金属离子对纳米TiO_2进行改性，并负载于活性炭或Al_2O_3载体上，确定了最佳掺杂质量分数分别为Fe^{3+} 1.0%、Ag^{+} 1.5%、La^{3+} 1.0%。Aykut 等[15]通过一步法溶胶–凝胶静电纺丝工艺合成了 B/Na 共掺杂TiO_2纳米纤维，发现 B/Na 共掺杂可通过调节掺杂剂含量和煅烧温度精确调控锐钛矿型向金红石的相转变。

溶胶–凝胶法的主要不足之处在于：（1）原料成本较高，钛醇盐价格较贵；（2）制备周期较长；（3）凝胶干燥过程中易发生收缩开裂；（4）纳米粒子在干燥和煅烧过程中易发生团聚。

1.2 沉淀法

沉淀法是利用沉淀剂与钛盐溶液反应生成不溶性钛的氢氧化物或水合氧化物沉淀，再经洗涤、干燥和煅烧获得纳米TiO_2粉体的方法。根据沉淀方式不同，沉淀法可分为直接沉淀法和均匀沉淀法。

直接沉淀法是将沉淀剂（如 NaOH、$NH_3·H_2O$、Na_2CO_3等）直接加入钛盐溶液中，使Ti^{4+}迅速沉淀为$TiO(OH)_2$或$Ti(OH)_4$。该方法操作简单，但由于沉淀反应速度较快，容易导致晶粒不均匀和团聚现象。赵改青[1]以自制的$TiOSO_4$为原料、Na_2CO_3为沉淀剂，采用中和沉淀法制备了锐钛矿型纳米TiO_2粉体，并在此基础上引入碳酸锌作包覆剂、钛酸锌作晶型促进剂，在相对较低的焙烧温度下制备了金红石型纳米TiO_2。

均匀沉淀法则是利用在一定条件下缓慢释放沉淀剂的方法（如尿素在加热条件下水解产生OH^-），使沉淀反应在溶液中均匀进行，从而获得粒径均匀、分散性良好的纳米粒子。李牧[16]以硫酸法制备TiO_2的中间产物钛液为原料、尿素为沉淀剂，采用均匀沉淀法及煅烧工艺，制备了金红石型纳米二氧化钛粒子，该工艺成本低、操作简单、产品质量好，易于实现工业化。李易东[17]以硫酸氧钛为原料、尿素为均匀沉淀剂，制备了粒径可控、分散性良好的纳米二氧化钛粉体。此外，严新[18]以四氯化钛为原料、尿素为均匀沉淀剂，用动态开放回流系统的均匀沉淀法制备出锐钛矿型TiO_2纳米粒子，所得产物粒度均匀、大小可控。

为了改善纳米TiO_2的分散性能和细化颗粒尺寸，张茜芸等[19]以工业级硫酸氧钛为原料，采用超声波强化均匀沉淀法制备纳米TiO_2。研究发现，超声波的强化作用能明显细化颗粒尺寸、增加比表面积与孔容积、改善分散性，并使颗粒粒径分布范围变窄。同时，通过均匀沉淀过程能直接获得纯锐钛矿型纳米TiO_2，且超声波对产物晶型无影响。

沉淀法的主要优点是原料来源广泛、成本低

廉、操作简便、易于工业化生产；主要缺点是沉淀物过滤洗涤困难、煅烧过程中易发生粒子间硬团聚、粒径分布较宽。

1.3　胶溶法

胶溶法是利用胶溶作用将沉淀转化为稳定溶胶的一种制备方法。该方法以硫酸法钛白生产的中间产物硫酸氧钛（$TiOSO_4$）为原料，离子反应生成沉淀后，经化学絮凝和胶溶制成水溶胶，再经十二烷基磺酸钠（DBS）处理、有机溶剂萃取、减压蒸馏和热处理等步骤获得纳米TiO_2[20-21]。

胶溶法的核心化学反应包括沉淀反应、胶溶反应和热处理3个阶段。

沉淀反应：

$$TiO^{2+}+OH^- \rightleftharpoons TiO(OH)^+; \quad (1)$$

$$TiO(OH)^++OH^- \rightleftharpoons TiO(OH)_2\downarrow。 \quad (2)$$

胶溶反应：

$$TiO(OH)_2+H^+ \rightleftharpoons TiO(OH)^+\cdot H_2O。 \quad (3)$$

热处理：

$$TiO(OH)_2 \rightleftharpoons TiO_2+H_2O。 \quad (4)$$

如图1所示，胶溶法的工艺流程可分为5个步骤：（1）沉淀制备，硫酸氧钛与碱溶液反应合成白色水合二氧化钛（$TiO(OH)_2$）沉淀；（2）洗涤纯化，离心洗涤除去可溶性Na^+、SO_4^{2-}等杂质离子；（3）胶溶反应，加入胶溶剂稀酸溶液，在一定温度下反应生成TiO_2水溶胶；（4）有机相转移，加入表面活性剂DBS和有机溶剂，使溶胶转移至有机相，经萃取分离得到有机溶胶；（5）后处理，有机溶胶经回流脱水、减压蒸馏除去有机溶剂，真空干燥粉碎后于500～700 ℃下煅烧得到纳米TiO_2[20]。

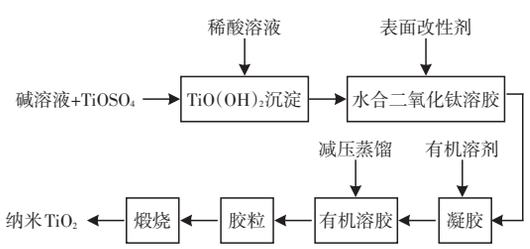

图1　胶溶法制备纳米TiO_2的工艺流程

Fig. 1　Process flow of the colloidal chemical method for preparing nano-TiO_2

杨隽等[20]对胶溶法制备纳米TiO_2的工艺条件进行了系统研究。最佳制备条件为：胶溶温度60 ℃，DBS浓度0.025 mol/L，V_{DBS}:$V_{溶胶}$=3.0～3.3时萃取效果好，钛迁移率高。孔径分布曲线和SEM分析表明，样品粒子外观呈球状，粒径为70～90 nm。

王晓慧等[22]以$TiOSO_4$为原料，加入NaOH溶液合成白色沉淀，洗净杂质离子后用盐酸为胶溶剂溶解成透明的TiO_2水溶胶，加入有机物形成有机溶胶，再经回流、减压蒸馏得到无定型TiO_2颗粒。在$TiOSO_4$浓度为0.10～0.25 mol/L、NaOH浓度为1.0～2.5 mol/L、HCl浓度为0.2～0.4 mol/L、温度为50～70 ℃时制得透明超微粒子，粒子单分散性好，平均粒径为6 nm。该研究还发现，200 ℃热处理得到非晶型圆球状粒子，550 ℃得到锐钛矿型（粒径8.5 nm），700 ℃得到金红石型（粒径33.2 nm），表明煅烧温度对晶型和粒径有显著影响。

吴凤清等[23]以硬脂酸作为络合剂，采用硬脂酸凝胶法制得高活性纳米TiO_2。该方法将硬脂酸与钛酸四丁酯按质量比8∶5混合，70 ℃熔化硬脂酸后搅拌加入钛酸四丁酯，冷水浴凝固后粉碎焙烧，制备的纳米晶体无硬团聚，具有良好的光催化活性。

胶溶法制备纳米TiO_2具有产品粒径小、粉体分散性好、粒度可控的优势[20,22]，但存在成本较高、工艺流程复杂等不足[21]。与溶胶-凝胶法相比，胶溶法以硫酸法钛白生产的中间产物$TiOSO_4$为原料，原料来源广泛、成本低廉；但工艺流程涉及沉淀、洗涤、胶溶、萃取、蒸馏等多个步骤，且有机溶剂的使用增加了生产成本和环保压力[21]。

1.4　水热法

水热法是指在密闭反应容器（高压反应釜）内，采用水溶液作为反应介质，通过对反应容器加热，创造高温、高压的反应环境，使通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶的方法[24-25]。该法的主要优势在于：可在高温高压下一次完成反应，无需后期晶化处理；所得粉体粒度分布窄、团聚程度低、成分纯净；制备过程污染小，易于工业化生产，已成为制备纳米TiO_2最有前途的方法之一[24-25]。此外，水热法在相对低的温度下即可进行，且在封闭容器内反应避免了组分挥发，可直接得到分散且结晶良好的粉体，无需高温灼烧处理，从而避免了可能形成的硬团聚[21]。

张立德等[26]总结了水热法制备纳米TiO_2的热力学和动力学原理，指出水热条件下溶液的对流和传质过程显著影响产物的晶型和形貌。水热反应的本质是利用高温高压下水的特殊物理化学性质（如介电常数降低、离子积增大、黏度下降等），加速溶质的溶解和扩散，促进晶核的形成和生长，从而实现对产物晶型和粒径的调控。

杜作娟等[27]以$TiOSO_4$为原料，采用水热法制备纳米TiO_2粉体。研究结果表明：（1）以较高浓度

的$TiOSO_4$溶液为原料，Na_2CO_3溶液为沉淀剂，水热晶化可得单一锐钛矿型纳米TiO_2；（2）随着反应温度增高和反应时间延长，粉体的结晶更加完整；（3）较低温度（<180 ℃）对粉体粒度分布影响不大；（4）当反应时间在5 h以下时，对粉体粒径分布基本没有影响，随着反应时间的进一步延长，粉体粒径趋于增大、分布更加均匀。

古映莹等[28]分别采用$TiOSO_4$、$TiCl_4$为前驱物，以Na_2CO_3为沉淀剂，采用水热法制备纳米TiO_2，发现采用不同的前驱物及加料方式可分别得到锐钛矿型、金红石型及混晶型纳米TiO_2。当以$TiOSO_4$为原料、Na_2CO_3溶液为沉淀剂时，可得到单一锐钛矿型纳米TiO_2，粒子呈球形，粒度细小，分散均匀，粒度小于10 nm；当以$TiCl_4$为原料时，加料顺序不同既可得到单一金红石型TiO_2，也可得到混合晶型TiO_2。上述晶型差异的形成机制与体系中阴离子的作用密切相关。当体系中存在SO_4^{2-}时，SO_4^{2-}能与水解反应产生的$TiOH_3^+$形成桥式结构[29]，限制水解产物成核后的取向，有利于形成共顶结构的锐钛矿型TiO_2。当体系中存在Cl^-时，在水热过程中Cl^-很容易挥发，减弱了形成高结晶度的阻力，同时在结晶出来的晶核表面形成吸附层，减弱晶体颗粒之间的联结强度，有利于形成结晶度相对较强的金红石晶型。

苗鸿雁等[30]以$TiOSO_4$为原料，采用水热法制备陶瓷载体用的光催化TiO_2粉体，并通过XRD等对TiO_2粉体进行表征，研究TiO_2粉体的光催化活性。结果表明，粉体中的TiO_2全部为锐钛矿型，平均晶粒尺寸在5 ~ 20 nm；随反应温度的升高，晶粒尺寸增大。在甲基橙的光催化降解过程中，锐钛矿型TiO_2粉体表现出良好的光催化活性，且晶粒尺寸越小光催化活性越高。这一结果与锐钛矿型TiO_2具有较高光催化活性的特性相一致，也表明水热法通过控制反应温度可有效调控晶粒尺寸，进而优化光催化性能。

水热法制备的纳米TiO_2具有结晶度高、粒度分布窄、团聚程度低、成分纯净、无需高温煅烧等优势，但设备要求高（需耐高压反应釜）、批量生产受限、能耗较高等不足也限制了其大规模工业化应用。尽管如此，水热法因能直接获得结晶良好的纳米粉体，在实验室研究和高端材料制备中仍具有不可替代的地位。

1.5 溶剂热法

溶剂热法是水热法的发展与延伸，二者的主要区别在于溶剂热法使用有机溶剂（如乙醇、N,N-二甲基甲酰胺等）代替水作为反应介质。溶剂热法可以在更高的温度和压力下进行反应，有助于获得特殊形貌和晶型的纳米TiO_2。

徐正侠等[31]将钛酸四丁酯前驱体加入N,N-二甲基甲酰胺（或乙醇）、醋酸和醋酸锂的混合溶液中，采用溶剂热法直接制备了大长径比的纳米二氧化钛，利用TEM、SAED和XRD等技术对产物的形貌、尺寸和晶体形态进行了表征，并探讨反应混合溶剂对二氧化钛微观结构的影响。杜晶晶等[32]以四氯化钛和尿素为原料，通过溶剂热法制备纳米TiO_2微球，利用XRD、FE-SEM、TEM、UV-Vis、BET等手段对样品的组成、结构、形貌及光学性能进行了分析。此外，天津工业大学申请了一项回流溶剂热法合成纳米二氧化钛微球的发明专利，该方法以钛酸丁酯为原料，在100 ℃回流反应1 ~ 2 h后转入反应釜中进一步晶化，具有工艺简单、产物分散性好的特点[33]。另有研究以钛酸四丁酯为钛源、三嵌段共聚物（P123）为结构导向剂、醋酸为溶剂，经溶剂热处理和高温煅烧后得到混合结构的分级TiO_2[34]。

溶剂热法具有反应条件温和可控、产物形貌与结构可调控、纯度高且结晶性好、分散性优良以及光催化性能优异等优点[31]。然而，该方法也存在有机溶剂成本高且安全风险大、环境污染问题突出、规模化生产受限、工艺参数优化复杂以及部分溶剂具有腐蚀性等不足。

1.6 微乳液法

微乳液法是以两种互不相溶的溶剂（通常为水和油）在表面活性剂的作用下形成的热力学稳定、各向同性、透明或半透明的微乳液体系作为微反应器，在其中进行化学反应从而制备纳米粒子的方法。微乳液中的“水核”可作为纳米反应器，其大小可通过调控水与表面活性剂的摩尔比进行精确控制，从而实现对纳米粒子粒径的有效调控。

凡广生等[35]以硫酸法钛白粉生产中间产物偏钛酸为原料，通过微乳液法制备纳米TiO_2粉体。研究结果显示，在偏钛酸溶液中钛盐摩尔浓度为2.0 mol/L、水与表面活性剂摩尔比为50∶1、正己醇与曲拉通X–100的质量比为1∶0.3的条件下，制备的TiO_2纳米粉体形状规则，平均粒径为25 nm，具有分散性好、粒度分布均匀等特点。

Ye等[36]采用生物表面活性剂（如槐糖脂）替代传统化学表面活性剂，通过反相微乳液法合成

TiO_2纳米颗粒，通过控制水与表面活性剂的摩尔比实现了纳米粒子的可控制备。Bakhtiari等[37]采用环己烷、氨水和不同比例的表面活性剂，通过反相微乳液法可合成丝状、片状和球形等多种形貌的TiO_2纳米颗粒，其中球形颗粒尺寸可达4～7 nm。王泽青等[38]采用微乳液法与溶胶–凝胶法相结合的方法制备纳米二氧化钛，通过改变制备参数可将纳米二氧化钛的晶粒尺寸控制在6～30 nm。

微乳液法的主要优点是：（1）粒子粒径小且分布均匀；（2）可通过调控微乳液组成精确控制粒径；（3）粒子表面包覆表面活性剂，具有良好的分散性，不易团聚。其不足之处在于：（1）表面活性剂和有机溶剂用量大，成本较高；（2）后续去除表面活性剂和有机溶剂较为困难；（3）产率相对较低，不利于大规模工业化生产。

2　气相法

气相法是将钛的化合物以气态形式引入反应体系，通过化学反应生成TiO_2纳米粒子的一类方法[39]。与液相法相比，气相法具有反应速度快、产品纯度高、可连续化生产等优点，是工业化生产纳米TiO_2的重要途径之一。

2.1　$TiCl_4$气相氧化法

$TiCl_4$气相氧化法是工业化生产纳米TiO_2最成熟的方法之一。其基本原理是将$TiCl_4$蒸气与氧气（或空气）在高温下反应，生成TiO_2和氯气。该法因具有经济性好、环保、生产工艺柔性高等优点而最具竞争力。$TiCl_4$气相氧化的主要反应为：

$$TiCl_4(g) + O_2(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 2Cl_2(g)。 \quad (5)$$

施利毅等[40]对$TiCl_4$高温气相氧化合成纳米TiO_2颗粒的粒度和晶型控制进行了系统研究。结果表明，提高氧气预热温度有利于促进成核，所得微粒粒径小、分布窄；随反应时间、停留时间或起始浓度的提高，微粒粒度增大；晶型转化促进剂浓度增加有利于晶粒尺寸减小；金红石相含量随反应温度变化出现最大值。在高温管式气溶胶反应器中，反应气氛中加入$AlCl_3$后TiO_2粒子变得圆整，粒径随$AlCl_3$用量增加而减小，金红石相含量随$AlCl_3$用量增加而增大。

气相燃烧合成是$TiCl_4$气相氧化的一种重要形式。姜海波等[41]通过CO气相燃烧合成技术，利用$TiCl_4$气相氧化可合成粒度小于100 nm的纯金红石相以及锐钛矿和金红石混合相的TiO_2颗粒。当混合温度升高、$TiCl_4$进料量减少、停留时间减小时，TiO_2颗粒粒度减小。姜海波等[42]还系统研究了气相燃烧合成TiO_2纳米颗粒的形态与结构，指出加入$AlCl_3$作为晶型调节剂可使颗粒粒度减小、金红石相含量增大。

$TiCl_4$气相氧化法制备纳米TiO_2需要重点解决的关键问题包括：控制纳米粒子的形态、粒径分布、比表面积和晶型组成，以及防止反应器壁结疤。近年来，研究者采用计算流体力学、反应动力学与气相颗粒形成模型相结合的方法来模拟反应过程和改进反应器设计。

2.2　钛醇盐气相法

钛醇盐气相法是以钛酸四异丙酯（TTIP）、钛酸四丁酯等钛醇盐为前驱体的气相制备技术，主要包括气相氧化法、气相水解法和气相热解法3种路径。钛醇盐气相氧化法是将钛醇盐蒸气与氧气在高温下反应生成TiO_2；钛醇盐气相水解法是利用钛醇盐与水蒸气反应生成TiO_2；钛醇盐气相热解法是通过加热使钛醇盐分解生成TiO_2[39]。与$TiCl_4$气相氧化法相比，钛醇盐气相法的突出优点在于反应过程中不产生HCl、Cl_2等腐蚀性气体，对设备材质要求较低且可实现连续化生产；但钛醇盐原料价格较高，产品多为锐钛矿或非晶型，难以直接获得金红石型TiO_2，生产成本相对较高[39]。

姚超等[39]系统综述了上述3种技术路线的研究进展。在气相氧化法方面，以TTIP为原料，通过调控火焰结构和反应温度，可将产品粒径控制在10～50 nm，w（金红石相）控制在6%～50%。在气相水解法方面，Kirkbir和Komiyama[43]在170～510 ℃条件下，通过管式流动反应器实现了TTIP气相水解的连续化生产，产物比表面积可达320 m^2/g，研究发现颗粒尺寸随TTIP入口浓度增加而增大，随H_2O入口浓度和温度的降低而增大。Zhang等[44]采用微拉曼光谱对不同温度下制备的TiO_2粉体进行了结构表征，揭示了非晶态向锐钛矿晶型的演变规律，少量金红石和板钛矿相在700～900 ℃煅烧后出现。在气相热解法方面，日本出光兴产以250～350 ℃为适宜温度、0.1～10.0 s为停留时间，可制备球形非晶型TiO_2，但该法存在原料成本高、产品残炭含量高等问题。此外，为提高纳米TiO_2的耐候性，可在热解过程中同时导入铝、锆的醇盐蒸气，使粉体制备与无机表面处理一体化完成。

2.3　化学气相沉积法

化学气相沉积法（CVD）是气相法的重要分支，主要用于制备纳米TiO_2薄膜。一般采用等离子体辅助化学气相沉积合成纳米TiO_2，包括直流电弧

等离子体法、高频等离子体法和复合等离子体法。

陈兆权等[45]以四氯化钛为源物质、氩气为载气、氧气为反应气体，利用低温等离子体增强化学气相沉积可在硅基表面制备出TiO_2薄膜，制备的薄膜表面光滑均匀、结构致密，最小晶粒尺寸约15 nm。Du等[46]采用常压化学气相沉积法（APCVD）在720 ℃条件下以SiH_4、$TiCl_4$和O_2为前驱体，在Ti_5Si_3层上制备高密度单晶亲水性TiO_2纳米线，纳米线长2～5 μm，直径20～40 nm，紫外光照射后接触角低至5.1°，表现出优异的亲水性能。

2.4 火焰喷雾热解法

火焰喷雾热解法（FSP）是一种高效的气相制备技术，通过将前驱体溶液喷雾到火焰中，在高温下快速热解生成纳米颗粒。Teoh等[47]综述了FSP技术在纳米颗粒设计制备中的原理与应用，指出该法具有可连续操作、产率高、易于放大等优势，在TiO_2基功能材料制备中具有广阔前景。

Tantis等[48]采用火焰喷雾热解法制备高度功能化的二氧化钛纳米颗粒，并用于构建光电化学电池和量子点敏化太阳能电池的光阳极。FSP法制备的TiO_2粉体由更小的纳米颗粒组成，比表面积最高达249 m^2/g，光催化活性优于商业P25 TiO_2。Deligiannakis等[49]采用FSP法制备了碳包覆TiO_2（C@TiO_2）光催化剂，在无须贵金属助催化剂的条件下即可高效光催化分解水制氢，为低成本光催化制氢提供了新思路。

3 固相法及其他方法

3.1 固相法

固相法是通过固相反应或机械粉碎等方式制备纳米TiO_2的方法，主要包括机械球磨法、火花放电法和热分解法等。潘晓燕等[50]采用X射线衍射研究了锐钛矿型纳米TiO_2在高能球磨过程中及球磨后退火过程中的结构变化。结果表明，室温常压下高能球磨可诱发锐钛矿相TiO_2向金红石相和S相转变。吴其胜等[51]在高能球磨锐钛矿型TiO_2晶型转变的研究指出，在一定球磨参数条件下粉磨初期（5 h）即发生明显的晶型转变，随着球磨时间增加，金红石相衍射峰逐渐增强。等离子体辅助球磨可在11 h内将TiO_2粒径细化至20 nm左右。火花放电法方面，Tavakolian等[52]采用高频电弧放电法制备了以锐钛矿相为主的球形TiO_2纳米颗粒；另有研究在常压室温下通过电火花放电在去离子水中直接制备了TiO_2纳米胶体[53]。热分解法方面，沈国良等[54]通过直接焙烧丙三醇钛制备了粒径15～50 nm的纳米TiO_2。舒木子等[55]采用复盐热分解法在600～700 ℃下获得了晶粒尺寸约25 nm的单一锐钛矿相TiO_2。此外，以$TiOSO_4·2H_2O$和$Na_2C_2O_4$为原料的室温固相法可在500 ℃热分解后得到平均粒径25 nm的锐钛矿型纳米TiO_2[56]。总体而言，固相法操作简单、产量高，但所得产物粒径分布较宽，易引入杂质，且单纯依靠机械粉碎难以获得纳米级粒子。

3.2 生物绿色合成法

近年来，绿色合成方法受到越来越多的关注。利用植物提取物、微生物（细菌、真菌、酵母、藻类）等生物资源还原钛前驱体，可在温和条件下制备纳米TiO_2，避免了有毒化学试剂的使用[57]。

Sahraoui等[58]首次以$TiCl_4$和桉树叶提取物为原料，结合温和热处理生物合成了氧化钛纳米颗粒，所得样品呈球形，以锐钛矿晶型为主。Meena等[59]利用Endostemon viscosus叶提取物进行绿色合成，植物代谢产物充当还原剂和封端剂，所得TiO_2纳米颗粒呈现锐钛矿晶型和球形形貌。Bhowmik等[60]采用芒果和印楝叶提取物绿色合成锐钛矿型TiO_2纳米颗粒，并作为锂离子电池负极材料进行室温及高温电化学性能测试，芒果叶合成的TiO_2在0.1 C倍率下容量达302.26 mA·h/g，450次循环后容量保持大于115 mA·h/g。Shrivastav等[61]首次利用百合竹（Dracaena reflexa）叶提取物绿色合成锐钛矿型TiO_2纳米颗粒，平均晶粒尺寸8.89 nm，所得产物在紫外光下90 min内对甲基橙的降解率达99%，并兼具优异的抗菌性能。

3.3 微波/超声辅助法

微波辅助法和超声辅助法可作为其他制备方法的辅助手段，显著改善产物性能。李慧等[62]提出了超声辅助溶胶–凝胶法制备纳米TiO_2的新工艺，采用正交试验对钛酸丁酯用量、水用量、无水乙醇用量、冰醋酸用量等因素进行了优化，确定最优工艺条件为钛酸丁酯、水、无水乙醇、冰醋酸的摩尔比为1∶3∶10∶1，pH为2，超声醇洗3次后红外干燥，再经250 ℃保温1 h和600 ℃恒温2 h煅烧处理，可获得粒径约12 nm的锐钛矿型TiO_2纳米颗粒，该法制备的TiO_2具有较好的分散性和光催化活性。Flores Cantera等[63]报道了微波–超声联合辅助合成缺陷型TiO_2和WO_3/TiO_2纳米材料的新技术，以钛酸丁酯为原料，在微波和超声波协同作用下仅需照射5 min即可获得晶粒尺寸约为5.8 nm的TiO_2纳米颗粒，该法制备的WO_3/TiO_2催化剂含有442 μmol/g

的路易斯酸位和3.82%的氧缺陷，其比表面积达165 m^2/g，是商业TiO_2-Degussa P25的20倍，且表面丰富的氧缺陷与路易斯酸位协同作用，显著提升了催化活性，该催化剂在超低硫柴油的氧化脱硫反应中表现出优异的催化性能。

3.4　超临界水热法

超临界水热法（SCHS）利用水在超临界状态（温度＞374 ℃、压力＞22.1 MPa）下的特殊性质，具有快速成核和环境友好的优势，为生产高性能纳米TiO_2提供了新途径。Zhang等[64]研究了基于超临界水热法合成的纳米TiO_2水解结晶机制，揭示了超临界条件下TiO_2前驱体的水解路径和晶核生长规律。Aymonier等[65]综述了超临界流体在无机材料合成中的应用，指出超临界水热法可在极短时间内完成反应，产物结晶度高、粒径均匀。张拓等[66]采用超临界水热法制备了TiO_2纳米粉体，最终合成了约10 nm的椭球形颗粒。

4　制备方法的比较

各类纳米TiO_2制备方法的优缺点比较如表1所示。

表1　纳米TiO_2制备方法的优缺点比较

Table 1　Comparison of advantages and disadvantages of preparation methods for nano-TiO_2

制备方法	主要优点	主要缺点	典型粒径/nm	工艺成熟度（工业化水平）	经济效益/成本评估
溶胶–凝胶法	纯度高、均匀性好、易于掺杂	原料贵、周期长、易团聚	10～100	实验室成熟，已实现中试放大	钛醇盐成本高，溶剂消耗大，综合成本较高
沉淀法	原料广、成本低、操作简单	粒径分布宽、过滤困难	10～100	工业化成熟（硫酸法钛白配套）	原料来源广泛，设备简单，综合成本低
胶溶法	粒径小、分散性好	成本高、易团聚	6～90	实验室–中试阶段	表面活性剂和有机溶剂用量大，成本中等
水热法	结晶好、团聚少、污染小	设备要求高、批量小	5～20	中试阶段，部分工业化	设备投资大，高温高压运行成本高，但产品附加值高
溶剂热法	形貌可控、晶型可调	有机溶剂消耗大	10～100	实验室阶段	有机溶剂成本高且需回收处理，规模化难度大
微乳液法	粒径可控、分布均匀	表面活性剂用量大、产率低	20～60	实验室阶段	表面活性剂和助剂成本高，回收困难，成本最高
气相法（$TiCl_4$路线）	纯度高、可连续生产	设备复杂、能耗高	10～100	工业化成熟（氯化法钛白）	设备投资巨大，能耗高，但规模效应显著
气相法（钛醇盐路线）	无腐蚀性气体、产品纯度高	原料成本极高	10～100	中试阶段	钛醇盐价格昂贵，综合成本很高
生物绿色合成法	环境友好、条件温和	机制尚不明确、产率低	10～50	实验室阶段	原料成本低、能耗小，但产率低、周期长
微波/超声辅助法	快速高效、节能减排	设备专用、放大困难	6～30	实验室阶段	设备投资中等，能耗低，但规模化尚待突破
超临界水热法	超快速、结晶度高	设备要求极高	5～20	实验室阶段	超高压设备投资极大，运行维护成本极高

从工业应用的角度来看，以硫酸法钛白生产过程的中间产物$TiOSO_4$为原料制备纳米TiO_2粉体具有原料来源广泛、价格便宜、工艺相对简单等突出优势，是大规模低成本制备纳米TiO_2粉体的重要途径。我国钛矿资源丰富，硫酸法钛白工业基础雄厚，充分利用现有技术和工程化经验，以降低成本、提高产品分散性和表面活性为重点，开发适合我国国情的纳米TiO_2粉体生产工艺，具有重要的现实意义。

当前纳米TiO_2制备技术的发展趋势主要体现在以下几个方面：（1）提高对粒径的精确控制能力，实现粒径的“按需定制”；（2）做好团聚体的分散及控制，提高产品的分散稳定性；（3）提高产品纯度，控制化学成分和微观结构的均匀性；（4）发展绿色、低碳的制备工艺，减少有机溶剂和有毒试剂的使用；（5）开发连续化、规模化生产技术，降低生产成本；（6）通过掺杂改性拓展纳米TiO_2的光响应范围，提高可见光光催化活性。

5　结语

纳米TiO_2作为一种重要的多功能纳米材料，其制备方法的研究已取得长足进展。液相法、气相法和固相法各有优劣，适用于不同的应用需求和规模化要求。其中，以$TiOSO_4$为原料的液相法（特别是胶溶法和水热法）因原料易得、成本低廉而具有广阔的工业化前景。近年来兴起的生物绿色合成法、微波/超声辅助法等新兴技术为纳米TiO_2的制备提供了更多绿色、高效的途径。未来，纳米TiO_2制备技术将继续朝着粒径可控、分散性好、纯度高、成本低、环境友好的方向发展，以满足光催化、能源、环保等领域日益增长的应用需求。

[参考文献]

[1] 赵改青. 纳米二氧化钛的化学沉淀法制备[D]. 成都:成都理工大学,2004.
Zhao Gaiqing. Preparation of Nanometer TiO_2 by Means of Chemical Precipitation Method[D]. Chengdu:Chengdu University of Technology,2004.

[2] 李清阳,杨恩良,刘博妍,等. 纳米二氧化钛的制备方法及其应用研究进展[J]. 山西化工,2022,42(7):34-35,43.
Li Qingyang, Yang Enliang, Liu Boyan, et al. Research Progress of Preparation Method and Application of Nanometer Titanium Dioxide[J]. Shanxi Chemical Industry,2022,42(7):34-35,43.

[3] 黄剑锋,刘军民. 不同晶型TiO_2的可控合成与光催化性能研究[J]. 当代化工研究,2021,(20):1-3.
Huang Jianfeng, Liu Junmin. Study on Controllable Synthesis and Photocatalytic Performances of Different Crystalline TiO_2 [J]. Modern Chemical Research,2021,(20):1-3.

[4] 马军委,张海波,董振波,等. 纳米二氧化钛制备方法的研究进展[J]. 无机盐工业,2006,38(10):5-7.
Ma Junwei, Zhang Haibo, Dong Zhenbo, et al. The progress of study on preparation of nanometer TiO_2[J]. Inorganic Chemicals Industry,2006,38(10):5-7.

[5] 赵海峰,魏红菊. TiO_2纳米粉液相法制备的研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报,2008,27(5):986-990.
Zhao Haifeng, Wei Hongju. Preparation Techniques of Nano-titania Powder by Liquidoid Methods [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2008,27(5):986-990.

[6] 白焱,李永红. 纳米TiO_2光催化剂的研究进展[J]. 材料开发与应用,2005,20(2):37-41.
Bai Yan, Li Yonghong. Synthesis and Application of TiO_2 Nanomaterials [J]. Development and Application of Materials, 2005,20(2):37-41.

[7] 叶佳梅,陈秀雷,刘萍,等.溶胶-凝胶自燃烧法制备复杂氧化物纳米粉体的研究进展[J].材料导报,2013,27(5):43-47.
Ye Guimei, Chen Xiulei, Liu Ping, et al. Progress in Synthesis of Complex Oxides Nano Powders via Sol-Gel Auto-combustion Method[J]. Materials Reports,2013,27(5):43-47.

[8] 史振彦,田鹏,康艳红,等. 溶胶-凝胶法制备纳米TiO_2凝胶的机理研究[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版),2010,28(3):412-415.
Shi Zhenyan, Tian Peng, Kang Yanhong, et al. Mechanism of Nanocrystalline TiO_2 Preparation by Sol-Gel Process[J]. Journal of Shenyang Normal University (Natural Science),2010,28(3):412-415.

[9] 樊璐,同帜,张帅,等. 溶胶凝胶法制备TiO_2-SiO_2复合薄膜及特性表征[J]. 粉末冶金技术,2017,35(2):89-93.
Fan Lu, Tongzhi, Zhang Shuai, et al. Preparation and characterization of a TiO_2-SiO_2 composite membrane by sol-gel method[J]. Powder Metallurgy Technology,2017,35(2):89-93.

[10] 沈艳芳,宋婉,崔新宇,等. 溶胶-凝胶法制备TiO_2及其冷喷涂性能研究[J]. 热喷涂技术,2020,12(4):45-52.
Shen Yanfang, Song Wan, Cui Xinyu, et al. The Cold Spraying Performance of TiO_2 Prepared by Sol-gel Method [J]. Thermal Spray Technology,2020,12(4):45-52.

[11] Kim S W, Hou Y L, Madhan K, et al. Sol-Gel nano TiO_2 synthesis using TTIP: Latest trends, a comprehensive review of attribute optimization and various applications[J]. Materials Today,2025,88:457-478.

[12] 卢帆,陈敏. 溶胶-凝胶法制备粒径可控纳米二氧化钛[J]. 复旦学报(自然科学版),2010,49(5):592-597.
Lu Fan, Chen Min. Synthesis of Size-Controlled Nanotitania Particles via a Simple Sol-Gel Method [J]. Journal of Fudan University (Natural Science),2010,49(5):592-597.

[13] 王立群,侯兴刚,吴景波,等. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛纳米晶及其在染料敏化太阳电池中的应用[J]. 天津师范大学学报(自然科学版),2011,31(4):39-43.
Wang Liqun, Hou Xinggang, Wu Jingbo, et al. Synthesis of titanium dioxide nanocrystals using sol-gel process and its application to dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition), 2011, 31(4): 39-43.

[14] Li Yun, Zhang Shao Jie, Xi Dianliang, et al. Development and performance evaluation of composite modified nano-TiO_2 for permeable asphalt mixtures: Focus on exhaust degradation and dispersion properties[J]. Materials,2026,19(9):1777.

[15] Aykut Y, Koc U. Boron/sodium co-doping enhances phase transformation in TiO_2 nanofibers and amplifies photoelectrochemical nucleic acid oxidation detection [J]. Analytica Chimica Acta,2026,1418:345276.

[16] 李牧. 均匀沉淀法工业生产纳米TiO_2工艺[J]. 河南科技大学学报(自然科学版),2007,28(5):101-104.
Li Mu. Precipitation of Nanometer TiO_2 by Homogeneous Precipitation Method[J]. Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science),2007,28(5):101-104.

[17] 李易东. 纳米TiO_2光触媒的制备及应用研究[J]. 现代涂料与涂装,2010,13(12):34-38.
Li Yidong. Preparation and Application of Nano-titanium Dioxide Photo Catalyst[J]. Modern Paint & Finishing, 2010, 13(12): 34-38.

[18] 严新. 纳米TiO_2的均匀沉淀法制备及其光催化性能研究[J]. 盐城工学院学报(自然科学版),2011,24(2):21-24.
Yan Xin. The Preparation of Nanocrystalline Titanic Dioxide by Homogenous Precipitation Method and its Photocatalytic Analysis [J]. Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science Edition),2011,24(2):21-24.

[19] 张茜芸,仲兆平,姚杰. 超声波强化均匀沉淀法制备纳米TiO_2[J]. 东南大学学报(自然科学版),2012,42(4):680-684.
Zhang Qianyun, Zhong Zhaoping, Yao Jie. Preparation of nano-TiO_2 by homogeneous precipitation intensified with ultrasound[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition),2012,42(4):680-684.

[20] 杨隽,许定刊,张启超. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛微粉体[J]. 中国粉体技术,1999,5(5):28-30.
Yang Jun, Xu Dingkan, Zhang Qichao. Preparation of Fine Powder Titanium Oxide with So-l gel Method[J]. China Powder Science and Technology,1999,5(5):28-30.

[21] 张世英,周武艺,唐绍裘. 液相法制备纳米二氧化钛陶瓷粉体的研究现状及其应用前景[J]. 陶瓷学报,2003,24(2):116-119.

Zhang Shiying, Zhou Wuyi, Tang Shaoqiu. Preparation and applied progress of nano-tio$_2$ ceramic powders[J]. Journal of Ceramics, 2003, 24(2): 116-119.

[22] 王晓慧,王子忱,李熙,等. 胶溶法合成TiO_2超微粒子[J]. 材料科学进展,1992,6(6):533-537.
Wang Xiaohui, Wang Zichen, Li Xi, et al. The preparation of TiO_2 UFP by using collid chemical method[J]. Materials Science Progress, 1992, 6(6): 533-537.

[23] 吴凤清,阮圣平,李晓平,等. 纳米TiO_2的制备、表征及光催化性能的研究[J]. 功能材料,2001,32(1):69-71.
Wu Fengqing, Ruan Shengping, Li Xiaoping, et al. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation Properties of TiO_2 Nanocrystalline[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 32(1): 69-71.

[24] 施尔畏,夏长泰,王步国,等. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报,1996,11(2):193-206.
Shi Erwei, Xia Changtai, Wang Buguo, et al. Development and Application of Hydrothermal Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1996, 11(2): 193-206.

[25] 姚超,朱毅青,成庆堂,等. 纳米级二氧化钛粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工,2000,20(7):20-22.
Yao Chao, Zhu Yiqing, Cheng Qingtang, et al. Preparation methods and development trends of nanometer titanium dioxide powder[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(7): 20-22.

[26] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.

[27] 杜作娟,古映莹. 水热法合成锐钛型纳米二氧化钛[J]. 精细化工中间体,2002,32(5):24-25,48.
Du Zuojuan, Gu Yingying. Hydrothermal Preparation of Anatase TiO_2 Nanopowder[J]. Fine Chemical Intermediates, 2002, 32(5): 24-25, 48.

[28] 古映莹,邱小勇,杜作娟. 不同晶型纳米TiO_2的水热合成及光催化性能[J]. 化工新型材料,2004,32(3):14-16,39.
Gu Yingying, Qiu Xiaoyong, Du Zuojuan. Preparation of different polymorphs nano-TiO_2 by hydrothermal synthesis and their photocatalytic acticity[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(3): 14-16, 39.

[29] 张青红,高濂,郭景坤. 四氯化钛水解法制备二氧化钛纳米晶的影响因素[J]. 无机材料学报,2000,15(6):992-998.
Zhang Qinghong, Gao Lian, Guo Jingkun. Effects of Sulfate Ions and Hydrolytic Temperature on the Properties of $TiCl_4$-derived Nanostructured TiO_2[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(6): 992-998.

[30] 苗鸿雁,胡秀兰,丁常胜,等. 光催化TiO_2纳米粉体的水热合成[J]. 西北轻工业学院学报,2002,20(4):38-40.
Miao Hongyan, Hu Xiulan, Ding Changsheng, et al. PREPARATION OF PHOTOCATALYTIC TITANIA NANOMETER POWDER BY HYDROTHERMAL METHOD[J]. Journal of Northwest Institute of Light Industry, 2002, 20(4): 38-40.

[31] 徐正侠,刘康,郭小强. 二氧化钛纳米结构的直接溶剂热法制备及溶剂的影响[J]. 邵阳学院学报(自然科学版),2016,13(4):55-60.
Xu Zhengxia, Liu Kang, Guo Xiaoqiang. Direct solvothermal preparation of TiO_2 nanostructures and the effect of solvent[J]. Journal of Shaoyang University (Natural Science Edition), 2016, 13(4): 55-60.

[32] 杜晶晶,赵军伟,施飞,等. 纳米TiO_2微球的制备及光催化降解气相苯特性[J]. 功能材料,2024,55(7):7231-7236.
Du Jingjing, Zhao Junwei, Shi Fei, et al. Preparation of nano-TiO_2 microspheres and photocatalytic degradation of gaseous benzene[J]. Journal of Functional Materials, 2024, 55(7): 7231-7236.

[33] 天津工业大学. 一种回流溶剂热法合成纳米二氧化钛微球的方法:CN120328614A[P]. 2025-07-18.

[34] 齐鲁工业大学. 一种混合结构的分级二氧化钛及其制备方法:CN106430303A[P]. 2017-12-05.

[35] 凡广生,孙学习,张兵兵,等. 微乳液法制备纳米TiO_2粉体的研究[J]. 化工新型材料,2016,44(5):130-132,135.
Fan Guangsheng, Sun Xuexue, Zhang Bingbing, et al. Study on preparation of nanometer TiO_2 power by micro-emulsion method[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(5): 130-132, 135.

[36] Ye Yongcheng, Shen Jizhu, Wang Aiping, et al. Sophorolipid-directed microemulsion synthesis of TiO_2 nanoparticles with controllable size and high photocatalytic efficiency[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 726: 137822.

[37] Bakhtiari F, Foruhar N, Zelati A, et al. Morphology, size control, and photocatalytic activities of titanium dioxide nanoparticles synthetized by microemulsion method[J]. AIP Advances, 2023, 13: 085124

[38] 王泽青,程月,王程星,等. 晶粒尺寸可控的纳米二氧化钛的制备[J]. 中国粉体技术,2011,17(3):68-71.
Wang Zeqing, Cheng Yue, Wang Chengxing, et al. Preparation of TiO_2 Nano-particles With Controllable Crystalline Size[J]. China Powder Science and Technology, 2011, 17(3): 68-71.

[39] 姚超,吴凤芹,林西平,等. 纳米二氧化钛的气相合成[J]. 现代化工,2004,24(9):14-17,21.
Yao Chao, Wu Fengqin, Lin Xiping, et al. Synthesis of nanosized titanium dioxide in gas phase[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(9): 14-17, 21.

[40] 施利毅,李春忠,朱以华,等. $TiCl_4$高温气相氧化合成纳米二氧化钛颗粒的研究Ⅰ.颗粒粒度控制[J]. 功能材料,2000,31(6):622-624.
Shi Liyi, Li Chunzhong, Zhu Yihua, et al. Study on the Nanosized TiO_2 Particles Synthesized by $TiCl_4$ High Temperature Gas Phase Oxidation I. Particles Size Controlling[J]. Journal of Functional Materials, 2000, 31(6): 622-624.

[41] 姜海波,李春忠,朱孟钦,等. 气相燃烧合成TiO_2纳米颗粒的形态与结构[J]. 华东理工大学学报,2001,27(2):147-151.
Jiang Haibo, Li Chunzhong, Zhu Mengqin, et al. Morphology and Structure of TiO_2 Nanoparticles Preparation with Gas Combustion[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2001, 27(2): 147-151.

[42] 姜海波,李春忠,丛德滋,等. 气相燃烧合成二氧化钛纳米颗粒[J]. 中国粉体技术,2001,7(2):28-32.
Jiang Haibo, Li Chunzhong, Cong Dezi, et al. Gas-phase Combustion Synthesis of TiO_2 Nanoparticles[J]. China Powder Science and Technology, 2001, 7(2): 28-32.

[43] Kirkbir F, Komiyama H. Continuous production of fine TiO_2 powders by vapor-phase hydrolysis of titanium tetraisopropoxide

[J]. Advanced Ceramic Materials, 1988, 3(5): 511–515.

[44] Zhang Y H, Chan C K, Porter J F, et al. Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO_2 powders prepared by vapor hydrolysis[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(9): 2602–2609.

[45] 陈兆权,刘明海,但敏,等. 纳米TiO_2薄膜的低温等离子体制备技术[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(8): 1909–1913.
Chen Zhaoquan, Liu Minghai, Dan Min, et al. Preparation of nano TiO_2 thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition method[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(8): 1909–1913.

[46] Du Jun, Qi Wenqian, Zuo Jingjing, et al. Hydrophilic TiO_2 nanowires prepared on Ti_5Si_3 layer by chemical vapour deposition [J]. Journal of Chemical Research, 2017, 41(5): 304–308.

[47] Teoh W Y, Amal R, Mädler L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication [J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1324–1347.

[48] Tantis I, Dozzi M V, Bettini L G, et al. Highly functional titania nanoparticles produced by flame spray pyrolysis. Photoelectrochemical and solar cell applications [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 369–374.

[49] Deligiannakis, Y, Bletsa, E, Mouzourakis, E, et al. Carbon-coated TiO_2 nanoparticles for noble-metal-free photocatalytic H_2 production from H_2O[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(10): 11621–11633.

[50] 潘晓燕,马学鸣. 球磨纳米TiO_2的结构转变[J]. 热处理, 2003, 18(4): 5–7, 31.
Pan Xiaoyan, Ma Xueming. Structure Transformation of Ball-Milled Mano-metre Scale TiO_2[J]. Heat Treatment, 2003, 18(4): 5–7, 31.

[51] 吴其胜,高树军,张少明,等. 高能球磨锐钛矿型TiO_2晶型转变的研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(4): 382–386.
Wu Qisheng, Gao Shujun, Zhang Shaoming, et al. Polymorphic transformation of anatase TiO_2 caused by high-energy ball milling [J]. Materials Science and Technology, 2002, 10(4): 382–386.

[52] Tavakolian A H, Abdullah A, Moini S H. Synthesis mechanism of TiO_2 nanoparticles via high frequency electrical arc discharge [J]. Physica Scripta, 2024, 99: 125932.

[53] Tseng K-H, Chang C-Y, Chung M-Y, Cheng T-S. Fabricating TiO_2 nanocolloids by electric spark discharge method at normal temperature and pressure[J]. Nanotechnology. 2017, 28: 465701.

[54] 沈国良,宁桂玲. 丙三醇钛直接热分解制备纳米二氧化钛[J]. 沈阳工业大学学报, 2011, 33(4): 371–374.
Shen Guoliang, Ning Guiling. Preparation of nano-titanium dioxide with direct thermal decomposition of titanium glycerol [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2011, 33(4): 371–374.

[55] 舒木子,张景雯. 复盐分解法制备纳米二氧化钛及其光催化降解偶氮染料性能研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(7): 208–211.
Shu Muzi, Zhang Jingwen. Complex Salts Decomposition Derived Nanosized TiO_2 and the Study of Their Photocatalytic Activity for Degradation of Azo Dyes[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(7): 208–211.

[56] 章金兵,许民,周小英. 固相法合成纳米二氧化钛[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005, (6): 42–43.
Zhang Jinbing, Xu Min, Zhou Xiaoying. Synthesis of Nanometer TiO_2 by Solid State Reaction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2005, (6): 42–43.

[57] Chabalala B, Machogo-Phao L, Mapukata S, et al. Morphological evaluation of green synthesized, modified TiO_2 and ZnO nanomaterials and their photocatalytic behavior in water treatment [J]. Environmental Functional Materials, 2025, 4(3): 204–220.

[58] Sahraoui A, Hamlaoui M, Chikhi S, et al. Green synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles using Eucalyptus globulus leaf extract: Impacts of the mild thermal treatment[J]. Materials Today Sustainability, 2025, 31: 101193.

[59] Meena R, Devaraj R, Gatasheh M K, et al. Eco-Friendly Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles From Endostemon viscosus Leaf Extract: Characterization and Evaluation of Biological Activities[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2026, 40(3): e70540.

[60] Bhowmik K C, Rahman M A, Billah M M, et al. Mangifera indica and Azadirachta indica-mediated green-synthesized anatase TiO_2 nanoparticles as anode of Li-ion batteries at room and elevated temperature[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2026, 7: e70186.

[61] Shrivastav H, Kaur H, Kumar S, et al. A new horizon in green synthesis for metal oxides: Dracaena reflexa-derived TiO_2 nanoparticles for photocatalytic activity and antibacterial application[J]. Catalysis Today, 2026, 466: 115679.

[62] 李慧,陈勇,冯裕钊. 不同配比及其后处理方式对纳米TiO_2粒径的影响[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(4): 41–43, 56.
Li Hui, Chen Yong, Feng Yuzhao. Prepration of Nano-TiO_2 with Different Composition and Through Different Post-treatment[J]. Materials Development and Application, 2007, 22(4): 41–43, 56.

[63] Flores Cantera J, Wang J A, Paredes Carrea S P, et al. A microwave-ultrasound assisted synthesis of defective TiO_2 and WO_3/TiO_2 nanoparticles for ultralow sulfur diesel production[J]. Materials Letters, 2024, 360: 136030.

[64] Zhang Wenjing, Wang Shuzhong, Zhao Junan, et al. Study on the hydrolysis and crystallization mechanism of nano-titanium dioxide based on supercritical hydrothermal synthesis [J]. Nanotechnology, 2025, 36(45): 455601.

[65] Aymonier C, Loppinet-Serani A, Reverón H, et al. Review of supercritical fluids in inorganic materials science[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2006, 38(2): 242–251.

[66] 张拓,王树众,孙盼盼,等. 超临界水热合成法制备TiO_2纳米粉体[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(4): 54–57.
Zhang Tuo, Wang Shuzhong, Sun Panpan, et al. Preparation of titania nano-powder by supercritical hydrothermal synthesis[J]. China Powder Science and Technology, 2017, 23(4): 54–57.