

超声波辐照对水合二氧化钛晶体结构和煅烧二氧化钛粒度的影响^①

张 昭, 吴 潘, 王乐飞, 康 明

(四川大学 化工学院, 成都 610065)

摘 要: 介绍在硫酸氧钛水解过程初期引入超声波辐照, 采用透射电子显微镜、X射线衍射仪和激光粒度测试技术对水解产物—水合二氧化钛及其在 650 ℃的煅烧产物二氧化钛进行表征。结果表明: 超声波辐照作用不仅促进了硫酸氧钛的水解过程而且使水解产物的晶格参数发生改变, 特别是锐钛型四方晶胞的 *c* 轴从 0.9514 nm 缩短到 0.9181 nm, 同时, 晶胞体积缩小, 晶粒度减小。在煅烧以后, *c* 轴伸长明显使原有的晶格畸变消失。与未受超声波辐照的水解产物不同, 受过超声波作用的水合二氧化钛在煅烧之后其平均颗粒度减小的趋势达 10%, 从水合二氧化钛的 0.712 μm 减小为 0.639 μm。

关键词: 钛液水解; 超声波辐照; 水合二氧化钛; 晶体畸变

中图分类号: O 614.411; TQ 621.12

文献标识码: A

Influence of ultrasonic irradiation on crystal lattice of hydrated titanium dioxide and particle size of calcined titanium dioxide

ZHANG Zhao, WU Pan, WANG Le-fei, KANG Ming

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract An experimental investigation on titanium sulfate solution hydrolysis under ultrasonic irradiation was introduced, the hydrolysis product, hydrated titanium dioxide, and obtained titanium dioxide by calcining the former at 650 ℃ were characterized using TEM, XRD and particle size measurement by laser. The experimental results show that the hydrolysis process is promoted and the crystal lattice structure of the hydrated titanium dioxide from ultrasonic irradiation is changed, *c* axis of anatase tetragonal crystal is shortened from 0.9514 nm to 0.9181 nm, the cell volume becomes small and the crystallite size becomes small at the same time. After calcination the lattice parameter *c* grows obviously and the old crystal lattice distortion disappears. As contrasted with the hydrolysis product that is not irradiated by ultrasonic wave, the mean particle size of titanium dioxide irradiated by ultrasonic wave in hydrolysis stage becomes small by 10%, from 0.712 μm of hydrated titanium dioxide particle to 0.639 μm of calcined titanium dioxide particle.

Key words titanium hydrolysis; ultrasonic irradiation; hydrated titanium dioxide; crystal lattice distortion

在过去几十年, 超声波在化工、冶金生产, 以及医疗诊断和材料检测等领域已有非常广泛的应用。近年来, 超声波更是大量应用于材料制备工艺中, 特别是用于制备超细粉体, 建立了不少新工

艺。文献[1-3]较详细地总结了超声波在这些领域的应用和作用原理。

在硫酸法生产钛白粉的工艺中, 硫酸氧钛溶液的水解是最关键的一步。水解产物—水合二氧化钛

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50274056)

收稿日期: 2004-08-27; 修订日期: 2004-11-26

作者简介: 张 昭 (1947-), 女, 教授, 博士。

通讯作者: 张 昭, 教授; 电话: 028-85405322; E-mail: zzhang@scu.edu.cn

的质量好坏不仅影响到后工序的正常操作,而且直接影响最终产品的质量,因为水合二氧化钛的粒子性质直接决定了二氧化钛的光学性能和颜料性质。作者在自生晶种的硫酸氧钛溶液水解初期引入超声波辐照作用,研究发现超声波作用能促进晶核形成,提高水解率,降低水合二氧化钛中杂质的含量,水合二氧化钛的粒度较小且分散性好^[4-5],与文献[1-3, 6-7]关于超声波促进结晶过程和得到较细的晶体的研究结果类似。另一方面,也发现受超声波作用后的水解产物的晶体结构发生改变,主要表现在锐钛型四方晶胞的 *c* 轴缩短^[5]。由于水合二氧化钛仅是二氧化钛的含水前驱物,要获得商品二氧化钛还需经过洗涤、煅烧和后处理。因此,本文作者对有无超声波作用得到的水解产物(水合二氧化钛)进行煅烧,通过 X 射线衍射分析和激光粒度分布测试进一步探讨超声波作用后的水解产物在煅烧后其晶体结构和颗粒度的变化。

1 实验

1.1 水合二氧化钛的制备

以攀枝花钢铁集团钛业公司提供的经过冷冻脱铁的硫酸氧钛溶液(以下简称钛液)为原料(总钛 260 g/L, $\rho(\text{有效酸})/\rho(\text{总钛}) = 1.89$),将水解反应器置于超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司生产 KQ100DB 型数控超声波清洗器, 40 kHz, 100W)中靠近其中一个超声波辐照中心处,即实际使用功率约为 50W。将预热到 96℃ 的钛液加入到盛有 96℃ 的底水中时分别施加超声波辐照 0、5 或 15 min,然后补加稀释水,使钛液与水的体积比为 240:140,在钛液沸腾的温度下水解 3 h(详细实验步骤见文献[5])。水解结束后过滤水解浆料(真空

度 0.07MPa),用乙醇洗涤沉淀物。将沉淀物在 70℃ 干燥 6 h,得到水合二氧化钛,研磨,取 $\phi 25 \sim \phi 35$ mm 粒级粉末分别记为样品 A、B 和 C,即分别为水解初期超声波辐照 0、5 或 15 min 后继续水解得到的水合二氧化钛样品。

1.2 水合二氧化钛的煅烧

将水合二氧化钛样品 A、B 和 C 在箱式电炉中于 650℃ 下煅烧 2 h,研磨,仍取 $\phi 25 \sim \phi 35$ mm 粒级粉末,分别记为 A-1、B-1 和 C-1,即分别为水解初期经受过超声波辐照 0、5 或 15 min 的水合二氧化钛之煅烧产物样品。

1.3 样品的表征

对样品 A、B 和 C 用日本电子公司 EM-90CX 透射电子显微镜观察形貌;用 Philips 公司产 X'PertPro MPD 型 V4150 X 射线衍射仪对 6 个样品作 X 射线衍射分析,采用 Cu 靶,石墨单色器,管压 40 kV,管电流 40 mA,波长 0.154 056 00 nm,测试范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$;6 个样品的粒度分布是用 MALVERN 公司的激光粒度测试仪 MASTER SIZER 2000 测定的,水为分散剂,测试范围:0.020 ~ 2 000 μm 。

2 结果和讨论

2.1 超声波对水解产物形貌的影响

图 1 所示为超声波辐照 0、5、15 min 后水解生成的水合二氧化钛样品 A、B、C 的 TEM 像。

从图 1 可以看出超声波辐照 5 min 的产物(图 1(b))具有最好的分散性,颗粒大小均匀,为 30~50 nm 左右,但结晶度略差。未经超声波辐照的产物

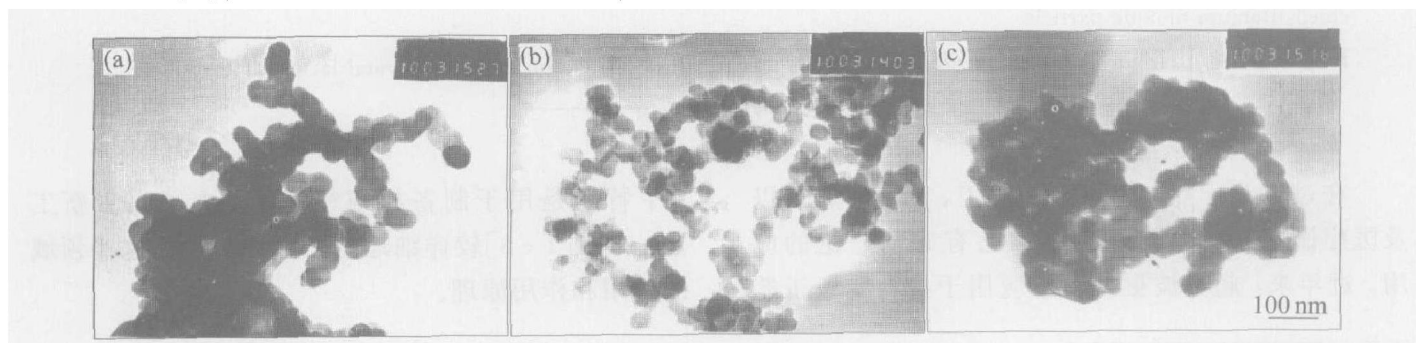


图 1 水合二氧化钛的 TEM 像

Fig 1 TEM photographs of hydrated titanium oxide samples

Irradiation time (a) — 0 min (b) — 5 min (c) — 15 min

初级粒子略大, 粒径在 50~ 70 nm, 但是这些初级粒子明显地团聚在一起。这与文献 [8]报道的钛液水解生成由 60~ 70 nm 的微晶组成大小为零点几微米的一次聚集粒子相似。超声波辐照时间增加到 15 min 的产物 (图 1(c))也表现为一定程度的团聚体, 但是其团聚现象不如无超声波辐照的产物致密, 组成团聚体的微晶的结晶性较好。

2 2 超声波对产物晶格常数和晶胞体积的影响

根据 A、B、C 三个水合二氧化钛样品的 X 射线衍射数据可知它们均为锐钛矿型四方晶体结构。从四方晶系的 a 、 c 轴与衍射角 θ 、晶面指数 $\{hkl\}$ 和波长 $\lambda(0.154\,056\text{ nm})$ 的关系^[9]计算出它们的 a 、 c 轴长度和轴比 c/a , 并与粉末衍射文献中标准卡片 (PDF21- 1272) 的锐钛矿数据一并列于表 1 中进行比较。表 1 中的 δ 表示水合二氧化钛样品的 c 轴对于标准物的 c 轴之相对误差。

$\{101\}$ 、 $\{200\}$ 和 $\{004\}$ 是锐钛型二氧化钛的三条特征衍射谱线。一般应选对应高衍射角度的谱线进行晶格参数的计算, 但由于施加超声波辐照后水解产物的 X 射线衍射谱线数目减少 (超声波辐照 15 min 缺 $\{004\}$ 和 $\{112\}$), 故选取 $\{101\}$ 和 $\{200\}$ 对应的衍射角 θ_{101} 和 θ_{200} 计算晶格参数 a 和 c 。从表 1 可以看出, 超声波辐照 0、5、15 min 时, a 与标准物的 a 值较接近, 均略大于标准物, 但相对误差小于 0.3%。与 a 轴情况不同, 有两个产物的 c 值有较大的差值, 特别当施加 15 min 的超声波辐照时, c 值的相对误差达到 - 3% 以上, 单胞体积有明显的缩小。不过, 超声波辐照 5 min 所得产物的 c 轴却略有一点伸长。水解产物的晶格常数与标准物的差别主要发生在 c 值, 这与锐钛型二氧化钛的晶胞由四个二氧化钛分子组成双锥晶形而使晶胞拉长, 在 c 方向原子间距离大, 不如金红石 ($a = 0.459\,4\text{ nm}$, $c = 0.295\,9\text{ nm}$) 稳定有关^[10]。庄友谊等^[11]曾研究锐钛矿纳米晶体的微结构尺寸效应, 发现锐钛矿相随着粒度下降, 出现 a 轴伸长, c 轴缩短, 轴比 c/a

下降, 单胞体积减小的晶格畸变。本文作者则是从超声波辐照水解反应从水解产物锐钛矿型水合二氧化钛的晶体结构发现了相似的晶格畸变规律, 因此晶格畸变的原因很可能归结于锐钛型二氧化钛的晶体结构特点。

将 A、C 两个水合二氧化钛样品在 650 ℃ 煅烧 2 h 得到样品 A-1 和 C-1, 然后再作 X 射线衍射分析, 仍为锐钛型, 其衍射数据和计算的晶格常数 a 和 c 值与样品 A、C 之值的比较列于表 2 中。

由表 2 可见, 在水解初期未经超声波辐照和经过超声波辐照的水合二氧化钛在煅烧后, 其晶格常数更接近标准物, 原来略伸长的 a 轴缩短, 而原来缩短的 c 轴则明显伸长, 说明在热力的驱动下, 晶格发育趋于完整, 缺陷减少^[12], 晶体生长更规则。在水解结晶过程中受过超声波辐照的水合二氧化钛的煅烧产物 (C-1) 除 X 射线衍射谱线中仍然缺少 $\{112\}$ 的衍射峰外, 其 c 轴畸变在煅烧过程中基本上消失, 相对于畸变的 c 轴, 热力的伸长作用甚至达到约 4.16%。

从 X 射线衍射谱图发现超声波辐照引起水解产物的部分衍射峰变宽甚至无法辨认^[4 5] (仪器没有记录衍射数据, 即表现为缺少某些晶面的谱线)。由于衍射峰的宽化原因是多种的, 除了晶粒细化引起的衍射峰宽化外还包括仪器引起的峰宽化, 还有样品中的微应变带来的宽化以及信噪比带来的宽化等的影响。因此, 通常用半峰宽根据 Scherrer 公式计算的晶粒度不够精确。为此, 作者采用 Warren-Averbach 公式通过傅立叶转换方法的计算排除其他因素引起的宽化效应而得到产物的平均晶粒度^[13], 包括根据粒径分布曲线计算的数值平均晶粒度 D_d 和根据 Warren-Averbach 方法作图从斜率计算的平均晶粒度 D_s , 以及因晶体的扭曲等原因引起的微应变 ϵ_h 和表示结晶性的衍射强度 I_{101} 和 I_{101}/U_{101} (U_{101} 是背景衍射计数)^[14]一并列于表 3 中。

如果分别取样品 A、B、C、A-1、C-1 的 $\{101\}$ 晶面对应的衍射峰的半峰宽按照 Scherrer 公式计

表 1 水合二氧化钛样品的 X 射线衍射数据和晶格常数

Table 1 XRD data and lattice constants of hydrated titanium oxide samples

Sample	$\theta_{101}/(^{\circ})$	$\theta_{200}/(^{\circ})$	a/nm	c/nm	c/a	$\delta/\%$	Cell volume/nm ³
Reference (PDF21- 1272)	12.640 3	24.024 3	0.378 52	0.951 39	2.51	0	0.136 3
Sample A	12.643 3	23.979 3	0.379 10	0.946 40	2.50	- 0.524 5	0.136 0
Sample B	12.622 6	23.954 8	0.379 40	0.952 80	2.51	0.148 2	0.137 2
Sample C	12.681 3	23.935 5	0.379 70	0.918 10	2.42	- 3.499 1	0.132 4

表 2 水合二氧化钛煅烧产物的
X 射线衍射数据和晶格常数

Table 2 XRD data and lattice constants of
hydrated titanium oxide samples and
samples obtained after calcination

Sample	a/nm	c/nm	$\delta/\%$	Cell volume/ nm^3
A	0.379 1	0.946 4	- 0.524 5	0.136 0
A-1	0.378 4	0.954 5	0.325 8	0.136 7
C	0.379 7	0.918 1	- 3.499 1	0.132 4
C-1	0.378 7	0.956 3	0.515 0	0.137 1

表 3 二氧化钛的晶粒度和微应变

Table 3 Crystallite size and micro-strain
of titanium oxide samples

Sample	D_d/nm	D_s/nm	$\varepsilon_M/\%$	I_{101}	$I_{101}/I_{U_{101}}$
A	3.3	3.6	0.164	1 257.08	4.664
B	3.6	3.8	0.107	1 274.78	3.758
C	3.0	3.2	0.092	1 757.40	6.107
A-1	10.1	11.0	0.082		
C-1	8.8	9.9	0.088		

算, 则 5 个样品垂直于 $\{101\}$ 晶面的平均晶粒度分别为 7.05、8.20、8.14、17.63 和 19.95 nm。然而按照 Warren-Averbach 公式通过傅立叶转换方法计算的 D_d 和 D_s 则如表 3 所示, 与按照 Scherrer 计算的晶粒度有很大的差别。超声波辐照 15 min 的样品 C 有最小的晶粒度, 这与表 2 中样品 C 的晶格常数和晶胞体积最小应是一致的。表 3 还显示在三个水合二氧化钛样品中, 样品 C 的微应变最小, 结晶性最好, 即经受过 15 min 超声波辐照的产物其晶体中缺陷较少, 原子偏离理想位置导致的晶格 (点阵) 畸变较少。这里从 X 射线衍射分析得到的关于结晶性结果与 TEM 照片 (图 1) 所示一致。由于 c 轴相对于 a 轴来讲, 是 2.5 倍长, 原子间距离较大, 很可能在超声波的振动和空化作用^[16]下而被压缩, 这种

晶格常数的改变是较为规则的。在 115 °C 时水解, 外场超声波的热作用^[15]促进了水解时结晶化合物中原子的定向排列, 因此受到超声波辐照时间长的水解产物与未经超声波辐照或辐照时间较短的产物比较有较好的晶体结构, 表现为微应变小, 结晶性好。由表 3 还可看到, 在 650 °C 煅烧后, 由于煅烧过程晶界移动, 样品的晶粒度有明显的增大。未经超声波辐照的样品 A 的微应变大大减小, 说明在热力驱动下, 原来晶体结构中的不规则排列得到改善, 这与表 2 中 A-1 的晶胞参数接近标准物是一致的。与煅烧前比较, 样品 C-1 的微应变减小不明显, 可能与 c 轴的迅速伸长 (4.16%) 有关。

2.3 超声波对二氧化钛产物的平均粒度和粒度分布的影响

将 6 个样品进行粒度分布测定, 将数量累积分布曲线上累积分数等于 10%、50% 和 90% 的粒径 $d_{0.1}$ 、 $d_{0.5}$ 和 $d_{0.9}$, 按频率计算的数量平均粒径 d_m , 以及表示分布宽窄的偏差系数 CV ^[16] 和比表面积 S 列于表 4 中, 以比较超声波辐照对产物粒度分布的影响和煅烧前后粒度的变化。

由表 4 可见, 在水合二氧化钛中, 经受 5 min 超声波辐照的样品具有较小的平均粒径和粒度分布, 经受 15 min 超声波辐照的水合二氧化钛却有一些较大的团聚体, 平均粒径和粒度分布较宽, 该结果与它们的 TEM 像基本一致。然而, 煅烧脱水以后发生了较大的变化, 虽然 3 个二氧化钛的样品均表现为粒度分布变窄, 但是, 未经受超声波辐照的样品的平均粒径在煅烧前后没有明显的差异, 从累积分布粒径 $d_{0.1}$ 、 $d_{0.5}$ ($d_{0.5}$ 也即中间粒径) 来看甚至略有增加, 表明小颗粒的团聚。经受过超声波辐照的水合二氧化钛在煅烧脱水后则表现为粒径的减小 (无论是累积分布粒径还是频率分布平均粒径), 尤其是经受 15 min 超声波辐照的水合二氧化钛煅

表 4 样品的粒度分布和比表面积

Table 4 Particle distribution and specific surface area of samples

Sample	$d_{0.1}/\mu\text{m}$	$d_{0.5}/\mu\text{m}$	$d_{0.9}/\mu\text{m}$	$d_m/\mu\text{m}$	Coefficient of variation/%	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
A	0.380	0.575	1.173	0.707	50.2	3.609
B	0.360	0.531	1.029	0.639	46.2	4.482
C	0.376	0.578	1.187	0.712	51.1	3.997
A-1	0.398	0.585	1.133	0.703	45.7	4.148
B-1	0.341	0.491	0.920	0.585	43.7	4.860
C-1	0.351	0.515	1.048	0.639	38.6	4.367

烧脱水后粒径减小和粒度分布变窄是非常显著的,变化率超过 10%。一般而言,湿粉在干燥时因水的存在而形成硬团聚,水合二氧化钛煅烧时因水蒸气和二氧化硫气体脱除(硫酸氧钛水解时硫酸根离子进入水解产物的桥式结构中^[17],在水合二氧化钛煅烧时脱出其中的硫)可能阻止部分团聚。经受超声波辐照的水合二氧化钛则可能因为水解形成晶体过程中吸收的超声波能量在晶界处储存形成内应力,在煅烧脱水时内应力促使颗粒在内部晶界处裂开导致颗粒细化,因而煅烧后颗粒平均粒径有明显的降低,而且随着超声波作用时间增长,这种变化更显著。

3 结论

研究了在硫酸氧钛水解初期引入超声波辐照对水解产物—水合二氧化钛晶体结构和形貌的影响。经受过超声波辐照 15 min 的产物其晶体结构中的微应变较小、结晶度较高,但存在明显的晶格畸变,表现为锐钛矿四方晶胞 *c* 轴缩短,导致轴比减小,单胞体积减小和晶粒度变小。这是超声波的热机制、机械机制和空化机制综合作用的结果。在水合二氧化钛的煅烧脱水过程中,不仅超声波引起的晶格畸变由于热力作用促使 *c* 轴伸长而基本消失,可恢复为正常结晶的良好结构,而且,储存的超声波能量与热力共同作用促使超声水解形成的多晶团聚体在晶界处裂解实现晶体粉化,煅烧产物的平均粒径明显小于未经超声波辐照的产物。因此,通过进一步研究,采用适当频率、振幅、声强的超声波反应器,改进超声水解的工艺参数,有可能获得更小粒径的二氧化钛颗粒。

REFERENCES

- [1] 沈耀亚,赵德智. 功率超声在化工领域中的应用—现状和发展趋势[J]. 现代化工, 2000, 20(10): 14-18
SHEN Yao-ya ZHAO De-zhi Current situation of application of high-intensity ultrasound in the chemical industry and its development trend[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(10): 14-18
- [2] 李春喜,王子镐. 超声技术在纳米材料制备中的应用[J]. 化学通报, 2001, 64(5): 268-271, 267.
LI Chun-xi WANG Zi-gao Application of ultrasonic technology during producing nanomaterials[J]. Chinese Chemical Bulletin, 2001, 64(5): 268-271, 267.
- [3] 张颖,林书云,房喻. 声化学新发展—纳米材料的超声制备[J]. 物理, 2002, 31(2): 80-83
ZHANG Ying LIN Shu-yun FANG Yu New development in sonochemistry—preparation of nanomaterials by ultrasound[J]. Physics, 2002, 31(2): 80-83
- [4] 伍军,刘鹏,吴潘,等. 超声波场中硫酸氧钛的水解研究[J]. 四川有色金属, 2003(3): 22-26
WU Jun, LU Peng, WU Pan, et al. Investigation of influence of ultrasonic on hydrolysis process of titanium sulfate solution[J]. Sichuan Non-Ferrous Metals, 2003 (3): 22-26
- [5] 吴潘,张昭. 超声波场中钛液水解和产物表征[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(6): 28-31.
WU Pan, ZHANG Zhao Hydrolysis of titanyl sulfate solution and characterization of product in ultrasonic wave field[J]. Electronic Components & Materials, 2004, 23 (6): 28-31.
- [6] 吴争平,尹周澜,陈启元,等. 声场对钼酸铵溶液结晶影响的研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(6): 404-410
WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, et al. Effect of ultrasonic on crystallization of ammonium molybdate solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(6): 404-410
- [7] 陈国辉,陈启元,尹周澜,等. 超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 607-610
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Effect of ultrasound intensification and temperature on precipitation process from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 607-610
- [8] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 113
TANG Zhen-ning Produce of Titanium Dioxide and Environmental Manage [M]. Beijing Chemical Industry Press, 2000, 113
- [9] 张国栋. 材料研究与测试方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001, 77.
ZHANG Guo-dong Research and Test Methods of Materials [M]. Beijing Metallurgical Industry Press, 2001, 77.
- [10] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000, 109-112
ZHANG Zhao-xian Engineering Science on Titanium Electrode [M]. Beijing Metallurgical Industry Press, 2000, 109-112
- [11] 庄友谊,叶锡生. 锐钛矿 TiO_2 纳米晶体的微结构尺寸效应[J]. 真空科学与技术, 2000, 20(5): 361-

- ZHUANG You-yi, YE Xi-sheng. Size effect of microstructures of anatase-type nanocrystalline titanium dioxides[J]. Vacuum Science and Technology, 2000, 20(5): 361- 362, 376
- [12] 刘河洲, 胡文彬, 顾明元, 等. 纳米晶粒生长动力学研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 429- 436
LU He-zhou, HU Wen-bin, GU Yuan-ming et al. Kinetic study on the growth of titania nanocrystallites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(3): 429- 436
- [13] Klug H, Alexander L. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystallite and Amorphous Materials[M]. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, 1974. 642- 704
- [14] Godocíková E, Baláž P, Boklžárová E. Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(1): 83- 93
- [15] 冯 若. 声化学基础研究中的声学问题[J]. 物理学进展, 1996, 16(3, 4): 402- 411
FENG Ruo. The acoustic problems in fundamental study on sonochemistry[J]. Progress in Physics, 1996, 16(3, 4): 402- 411
- [16] 张 昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 251- 252
ZHANG Zhao, PENG Shao-fang, LIU Dong-chang. Process Chemistry and Technology for Fine Inorganic Chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 251- 252
- [17] 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 Qing-hong, GAO Lian, GUO Jing-kun. 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

(编辑 陈爱华)