

新型溶剂热体系制备特殊暴露面锐钛矿 TiO_2 纳米棒的合成研究

刘 进

(河南省先进碳化硅材料重点实验室, 河南省先进材料与绿色过程工程技术研究中心, 开封大学功能材料研究中心, 开封大学材料与化学工程学院, 河南 开封 475004)

摘 要:以四丁基氢氧化铵(TBAH)为形貌控制剂,采用一种新的无氟溶剂热反应体系,实现了特定晶面的可控合成,制备出了锐钛矿型 TiO_2 单晶纳米棒材料。所获得的 TiO_2 纳米棒主要由表面的 $\{010\}$ 小平面控制。用该纳米棒制成的染料敏化电池(DSSCs)的短路电流密度 J_{sc} 约为 10.9 mA/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 约为 0.74 V , 光电功率转换效率约为 5.75% ; 比用商业 P25 型 TiO_2 制成的 DSSCs 具有更为优异的电池性能, 电池的短路电流密度、填充因子、功率转换效率分别提高了 2.83% 、 10.94% 和 10.58% 。在材料表征的基础上, 对其形成机理进行了初步的探讨。

关键词:锐钛矿 TiO_2 纳米棒; 晶面; 染料敏化电池; 功率转换效率

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)03-0031-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Synthesis of anatase TiO_2 nanorods with special exposed surface in a novel solvothermal system

Liu Jin

(Henan Key Laboratory of Advanced Silicon Carbide Materials, Henan Province Engineering Technology Research Center for Advanced Materials and Green Process, Research Center of Functional Materials, Kaifeng University, School of Material and Chemical Engineering, Kaifeng University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Through a novel solvothermal method, single-crystalline anatase TiO_2 nanorods were prepared using tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) as the morphology controlling agent. The obtained TiO_2 nanorods are dominated by a large percentage of $\{010\}$ facets on the surface. The short-circuit current density J_{sc} of the dye-sensitized solar cells (DSSCs) made of the TiO_2 nanorods is about 10.9 mA/cm^2 , with the open circuit voltage V_{oc} and photoelectric conversion efficiency at 0.74 V and 5.75% , respectively. Compared with DSSCs made of commercial P25 TiO_2 , the short-circuit current density, fill factor, and photoelectric conversion efficiency of the cell made of the TiO_2 nanorods are increased by 2.83% , 10.94% and 10.58% , respectively. On basis of the material characterizations, the formation mechanisms were discussed preliminarily.

Key words: anatase TiO_2 nanorods, facet, dye-sensitized solar cell, power conversion efficiency

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 2021 年度河南省高等学校重点科研项目(21A480007); 2021 年度河南省科技攻关项目(212102210243); 2021 年度河南省高等学校重点科研项目(21B430010); 开封大学 2017 年度博士点基金项目(KDBS-2017-001)。

作者简介: 刘进(1979—), 男, 河南开封人, 高级工程师, 工学博士, 主要研究方向为新能源材料, E-mail: liujin9931@qq.com。

0 引言

近十几年来,各向异性纳米二氧化钛的电化学性能^[1-2]、催化性能^[3-6]、光电转换效率^[7-8]等性能很大程度上取决于其尺寸和形貌,通过调节材料的表面形貌可以控制其催化性能,因此材料的尺寸和形貌可控合成已成为材料化学的一个热门方向。

二氧化钛作为染料敏化太阳能电池的关键组成部分,需要具有较强的染料吸附能力、有效的电荷转移和增强的光散射效应才能提高其催化性能。然而,随着其比表面积的增加,虽然染料吸附容量增加,但材料的粒径减小^[9-10],并且增加的吸附容量被减小的光散射效应抵消。因此,为了提高染料敏化电池的性能,必须平衡光散射效应和比表面积。Liu Leng 等^[11]采用溶剂热法调节体系的 pH 值,合成了[010]方向生长的纺锤形纳米 TiO₂,并分析了不同 pH 值下的体系产物形貌。Pu M 等人^[12]通过剥离钛酸盐纳米片作为拓扑转化反应的前驱体,制备了以{010}晶面为主晶面的锐钛矿型二氧化钛纳米晶,并制备了电极。染料敏化太阳能电池(DSSC)的短路电流可达 20.6 mA/cm²,表明{010}晶面作为主晶面比{101}晶面具有更好的染料吸附性能。

然而,对于锐钛矿型二氧化钛,由于其特定表面具有不同的表面能(例如,{010},{001}晶面),为了降低晶体生长过程中的总表面能,在生长过程中,大多数可用的锐钛矿型二氧化钛晶体最终产物则主要由热力学相对稳定的{101}晶面组成^[13]。因此,在二氧化钛的合成过程中,如何准确控制二氧化钛的晶粒尺寸、形状和主晶面,仍是一个需要进一步研究的课题。

目前,可控制备特定高能、高比表面积晶面 TiO₂ 的报道还相对较少,而更多的研究主要是合成{001}晶面,但在这些晶面制备过程中,其形貌控制剂一般使用的都是具有高腐蚀性和毒性的 HF 作为 F 离子源。

笔者提出了一种新的无氟溶剂热反应体系,辅助于表面活性剂和具有强键合能力的元素集团,实现了特定晶面{010}的可控合成。在材料表征的基础上,初步探索了材料的应用性能,实现了高比表面积的制备,并对其形成机理进行了初步的探讨。

1 试验

1.1 材料合成

锐钛矿{010}为主的单晶 TiO₂ 纳米棒合成:称

取 10 g 四丁基氢氧化铵(TBAH, 40% 水溶液),溶于 10 g 去离子水中作为表面活性剂,磁力搅拌至澄清均匀;加入 2.4 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),磁力搅拌至澄清均匀;加入 4 mL 钛酸四丁酯(TBOT),磁力搅拌至澄清均匀溶液;将上述溶液转移至容量为 50 mL,填充度为 35%~40% 的聚四氟乙烯高压反应釜中,烘箱中加热至 180 ℃,加热速率为 50 ℃/h。180 ℃ 保温 70 h 后,冷却至室温,离心收集,无水乙醇洗涤 3 次,干燥箱干燥,研钵中研磨,得 TiO₂ 粉末。

单晶锐钛矿型 TiO₂ 纳米棒薄膜制备:将羟丙基纤维素(Aldrich 公司)添加到研磨后的 TiO₂ 粉末中,通过超声搅拌获得 TiO₂ 浆液。采用旋涂法将 TDOB 溶液(乙醇:TDOB=39:1)旋涂于 FTO 导电玻璃表面,干燥后,用透明胶带作为厚度控制和框架(tec-8, LOF)装置,用医用刮刀将浆料涂在 FTO 玻璃本体上,然后用 0.2 mol/L TiCl₄ 在 70 ℃ 水浴中处理 40 min,干燥,200 ℃ 保温 20 min,350 ℃ 保温 20 min,460 ℃ 保温 30 min。

染料敏化电池(DSSCs)的制备:将制备的薄膜浸入含有 0.3 mM 联吡啶钌染料 N719(瑞士 Solaronix)的染料中过夜,以达到吸附-解吸平衡。

采用镀铂 FTO 玻璃作为对电极,用 50 μm 卡普顿胶带将两电极隔开。用夹子夹住,形成一个开放单元电池。电解液为 0.05M LiI(Aldrich),0.05M I₂(Aldrich),0.6M 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘 DMPII(dimethylpropylimidazolium iodide, Aldrich)和 0.5M 叔丁基吡啶(Aldrich)和 3-甲氧基丙腈(Aldrich)混合溶液。在两个电极之间的间隙中注入电解液,形成一个三明治电池。

1.2 样品测试

对制备材料进行高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JEOL, JEM-2010F, 200 kV)和透射电子显微镜(TEM)测试(JEM-2010F, 点分辨率:0.24 nm, 线分辨率:0.1 nm),X 射线粉末衍射(XRD, Rigaku D/max-2500, Cu-Kα, λ=0.154 1, 40 kV, 100 mA)测试,IPCE 测试和 100 mW/cm² 下的(AM 1.5, Newport)太阳能模拟器光电流-电压等测试。

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

通过新型溶剂热法合成制备的 TiO₂ 纳米棒的表面形貌 SEM 测试分析如图 1 所示。

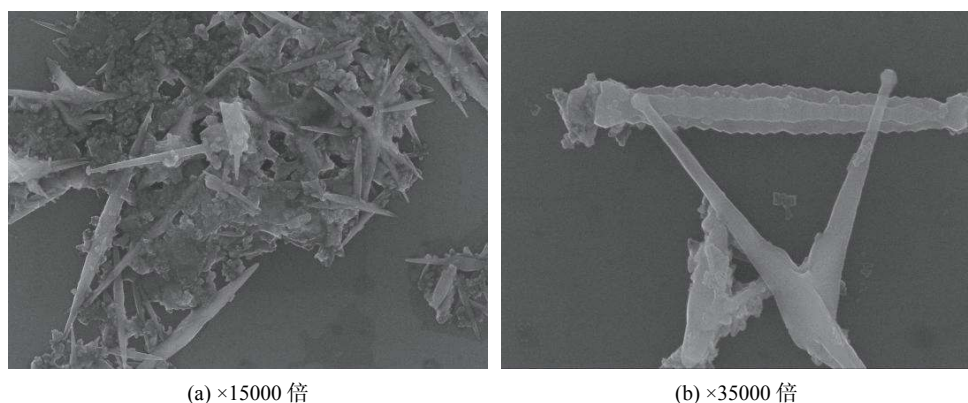
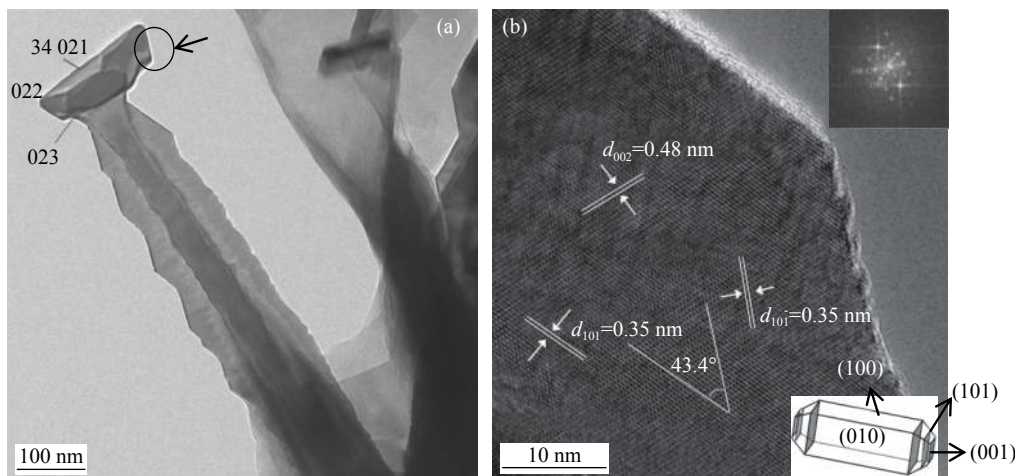
(a) $\times 15000$ 倍(b) $\times 35000$ 倍图1 新型溶剂热合成法制备的 TiO_2 纳米棒 SEM 形貌Fig. 1 SEM images of TiO_2 nanorods prepared by new hydrothermal synthesis

图1(a)中,样品的形态呈现棒状轮廓,样品形貌有重叠和交叉现象;棒分布不均匀,有结块,棒的方向也不一致,排布有些凌乱。纳米棒状结构产物以随机分布的方式结合在一起,大小和厚度各不相同,

形态以棒状为主,存在重叠、交叉情况且分散不均。图1(b)中,可以看到产物基本呈现出棒状结构形貌,棒状结构直径为100 nm左右。

图2为单晶纳米 TiO_2 棒的 TEM 和 HRTEM 图。

图2 单晶纳米 TiO_2 棒的 (a) TEM 和 (b) HRTEM 形貌(插图为傅立叶变换(FFT)图和结构示意图)Fig. 2 (a) TEM and (b) HRTEM images of single-crystal nano- TiO_2 rods (the insets are Fourier transform (FFT) diagrams and structural schematics)

由锐钛矿型二氧化钛纳米棒的 TEM 图像分析可知,材料具有棒状结构,表面粗糙,径向尺寸为100~150 nm。由 HRTEM 图像可知,单晶具有0.35 nm 的两个相等条纹间隔,角度为 43.4° ,与锐钛矿型 TiO_2 的(101)和(-101)晶面重合^[14-15];平行于顶面和底面的0.48 nm 晶格条纹对应于锐钛矿型 TiO_2 的(002)晶面。主晶面的参数可以在 HRTEM 图像和相应的快速傅里叶变换(FFT)模式图中找到(图2(b)插图)。在相应的 FFT 模式图中可以找到[010]带的衍射点,可以证明,侧平面为{010}晶面。基于以上 HRTEM 分析,我们可以得出锐钛矿型二氧化钛纳米棒处于单晶状态,暴露的侧面主要是

{010}晶面。

2.2 X 射线衍射分析

图3为 TiO_2 纳米棒的 XRD 图谱。

由图3可知,所制备的 TiO_2 纳米棒结构产物为单晶锐钛矿型相(JCPDS 21—1272)。结合图谱,通过 Scherrer 公式($d = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta_B)$)可以计算得出产物微晶尺寸。沿<101>和<100>方向的晶粒尺寸可以通过晶面(101)和(200)分别估算为68 nm和54 nm。(004)和(200)峰分别用于估算c轴和a轴方向的尺寸,锐钛矿 TiO_2 纳米棒和标准锐钛矿型 TiO_2 球状颗粒(004)/(200)相对值分别为1.12和1.75。由(004)/(200)相对值增加可以看作锐钛矿型

二氧化钛纳米棒沿 c-轴扩展增长结晶的结果。

2.3 光电性能研究

为了获得样品的最高性能,使用了 P25 的 TiO_2 薄膜,并研究了不同厚度(6.2 ~ 14.8 μm)的电性能(电流密度和转换效率)。初步得出 P25 二氧化钛薄膜厚度约为 12.5 μm 时,薄膜光伏性能最佳^[16]。

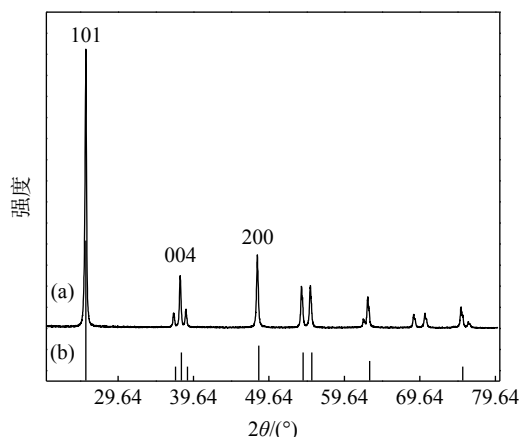


图3 (a) TiO_2 纳米棒的 XRD 图谱; (b) 锐钛矿 TiO_2 的标准 XRD 图谱

Fig. 3 (a) XRD pattern of TiO_2 nanorods; (b) Standard XRD pattern of anatase TiO_2

采用刮涂法制备了 TiO_2 光阳极膜,膜厚控制在 12 μm 左右,同时为了比较,还采用 P25 型 TiO_2

制备了相同光阳极膜厚的 DSSCs。对两个样品制成的 DSSCs 进行了光伏性能测试,结果如图 4 所示。

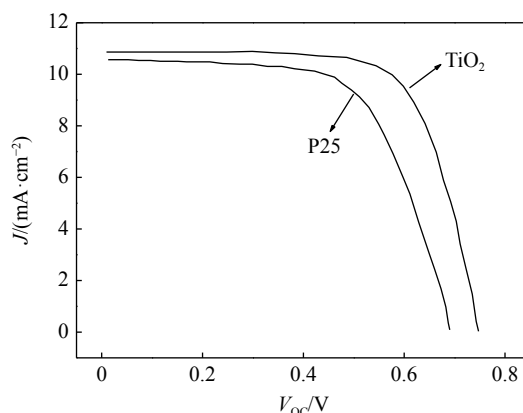


图4 TiO_2 纳米棒和 P25 型 TiO_2 分别制成的 DSSCs 的光伏曲线

Fig. 4 Photovoltaic performance of DSSC prepared with the TiO_2 nanorods and P25 TiO_2

由图 4 可知, TiO_2 纳米棒制成的 DSSCs 的短路电流密度 J_{sc} 为 10.9 mA/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 为 0.74 V, 光电功率转换效率约为 5.75%。在相同的膜厚下, P25 型 TiO_2 制备的 DSSCs 的短路电流密度 J_{sc} 约为 10.6 mA/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 约为 0.77 V, 光电功率转换效率约为 5.20%。表 1 总结了用两种不同的光阳极膜制备的 DSSCs 的电池参数。

表 1 由 P25 TiO_2 和 TiO_2 纳米棒制成的 DSSC 的电池参数
Table 1 DSSC parameters of battery respectively made of P25 TiO_2 and TiO_2 nanorods

样品	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
P25 TiO_2	0.77	10.6	0.64	5.20
TiO_2 纳米棒	0.74	10.9	0.71	5.75

从表 1 可以看出,由 TiO_2 纳米棒制成的 DSSCs 具有比商用 P25 型 TiO_2 更好的电池性能。电池的短路电流密度、填充因子和光电功率转换效率分别提高了 2.83%、10.94% 和 10.58%。这主要应归因于 TiO_2 纳米棒暴露了大量的(100)和(010)晶面,增大了比表面积,增加了染料的吸附能力;纳米棒粗糙的表面可以增强光散射,使光在阳极膜中的透射距离变大,有利于提高染料的吸收能力、光电极的光俘获能力和为染料提供更多的光子;更多的介孔结构有利于电解质的形成,高结晶度的锐钛矿型 TiO_2 纳米棒可以减少表面缺陷和光载流子的复合,因此 DSSCs 具有更好的电池性能。

2.4 {010} 为主晶面的合成机理

基于以上 XRD、SEM 和 TEM 分析,可以推断

出以 {010} 为主晶面的 TiO_2 纳米棒的形成机理如下:

在平衡条件下,无机晶体的形成过程中,晶面自由能的大小决定了晶体的形貌特征。作为晶体生长的原动力,表面能的降低导致不同晶面的生长速率不同,最终晶体呈现出不同的形貌。在晶体生长过程中,高表面能的晶体表面比低表面能的晶体表面收缩和消失迅速,暴露在晶体表面的晶面多为低能晶面。锐钛矿型 TiO_2 晶面能的大小顺序为^[13]: $\gamma(110)(1.09 \text{ J}/\text{cm}^2) > \gamma(103)(0.93 \text{ J}/\text{cm}^2) > \gamma(001)(0.9 \text{ J}/\text{cm}^2) > \gamma(010)(0.53 \text{ J}/\text{cm}^2) > \gamma(101)(0.44 \text{ J}/\text{cm}^2)$ 。

在反应过程中, TBAH 中的有机铵(BuN^+)离子和羟基(OH^-)离子对锐钛矿型 TiO_2 的结晶起着重要的作用。有机胺可以选择性地吸附在锐钛矿型 TiO_2 晶体的 {010} 晶面上。在上述过程中, {010} 晶

面的晶体能量和生长速率降低,从而增加暴露的{010}晶面的稳定性^[17-18]。CTAB的加入产生大量的羟基(OH⁻)离子,在锐钛矿型 TiO₂ 晶体表面形成O端,O端表面的{010}晶面稳定性大于{101}晶面稳定性,进一步稳定了暴露的{010}晶面。在整个TiO₂晶体形成过程中,优先吸附的OH⁻在以O终止的晶面(010)的形成中起着重要作用^[19]。

一些棒状纳米材料具有纺锤形的结构特征,可以认为材料的生长过程遵循了晶体生长理论中的定向附着(OA)机制,其过程如图5所示。

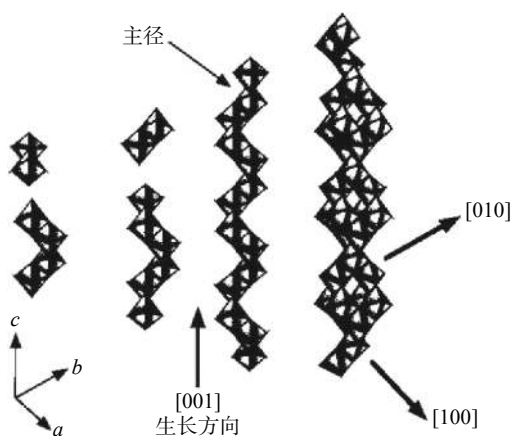
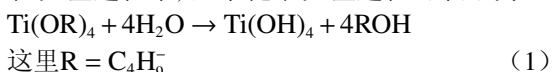


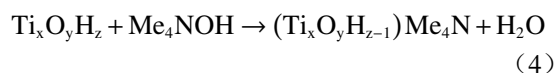
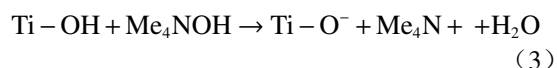
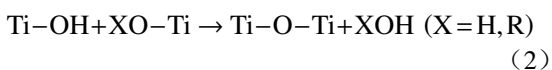
图5 TiO₆八面体链接聚合物示意^[18]

Fig. 5 Schematic diagram of TiO₂ octahedral linked polymer

在反应过程中,基本化学反应过程可表示为^[18]:



这里R = C₄H₉



通过反应(3),水解的Ti-O-聚合形成TiO₆八面体连接的聚合物结构。八面体结构通过共边形成二聚体,最后自组装形成棒状晶体。

3 结论

以TBAH和CTAB为表面活性剂控制产物的形貌和结构,采用新型溶剂热法制备了TiO₂纳米棒材料。优化制备出了(100)和(010)为主要暴露晶面的锐钛矿型TiO₂纳米棒。在材料制备过程中,晶体生长机制遵循定向连接(Oriented attachment, OA)机制,以TiO₆八面体链为自组装生长单元。在TBAH作为形貌控制剂的反应环境中,有机胺选择性地吸附在TiO₂的特定晶面上,降低了晶面表面能,降低了晶面生长速率。同时,反应体系中的-OH基团优先吸附在特定晶面上,进一步降低了晶面能量和晶面生长速率,使晶面得以保留。

用TiO₂纳米棒制成的DSSCs电池的短路电流密度J_{sc}约为10.9 mA/cm²,开路电压V_{oc}约为0.74 V,光电功率转换效率约为5.75%;比用商业P25型TiO₂制成的DSSCs具有更为优异的电池性能,电池的短路电流密度、填充因子、光电功率转换效率分别提高了2.83%、10.94%、10.58%。

致谢

本文试验部分内容得到上海大学杨伟光研究员的帮助和支持,在此致谢。

参考文献

- [1] Kavan L, Gratzel M, Gilbert S E, *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 6716-6723.
- [2] Chen J S, Tan Y L, Li C M, *et al.* Constructing hierarchical spheres from large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets for fast reversible lithium storage[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 6124-6130. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20392065>.
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 735-758. <https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=2113324>.
- [4] Mao Y, Wong S S. Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 8217-8226.
- [5] Amano F, Yasumoto T, Prieto-Mahaney, *et al.* Photocatalytic activity of octahedral single-crystalline mesoparticles of anatase titanium(IV) oxide[J]. *Chem. Commun.*, 2009, 17: 2311-2313. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cc/b822634b#!divAbstract>.
- [6] Zhang Z, Wang C C, Zakaria R, *et al.* Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 10871-10878.
- [7] Yang W G, Wan F R, Chen Q W, *et al.* Controlling synthesis of well-crystallized mesoporous TiO₂ microspheres with

- ultrahigh surface area for high-performance dye-sensitized solar cells[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2870–2876. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/JM/B923105F#!divAbstract>.
- [8] Yang W, Li J, Wang Y, *et al.* A facile synthesis of anatase TiO₂ nanosheets-based hierarchical spheres with over 90% {001} facets for dye-sensitized solar cells[J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 1809–1811. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/CC/C0CC03312J#!divAbstract>.
- [9] Ferber J, Luther J. Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells[J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, 54: 265–275.
- [10] Tachibana Y, Sayama K, Arakawa H. Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electron-transfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells[J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 2527–2535. <https://pubs.acs.org/toc/cmater/14/6>.
- [11] Liu Leng, En Yi. Synthesis, transformation mechanism and photocatalytic properties of various morphologies anatase TiO₂ nanocrystals derived from tetratitanate nanobelts[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3: 9953–9959.
- [12] Pu M. Anisotropic meta-mirror for achromatic electromagnetic polarization manipulation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102: 131906.
- [13] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Erratum: Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(11): 119901.
- [14] Wen P, Ishikawa Y, Itoh H, *et al.* Topotactic transformation reaction from layered titanate nanosheets into anatase nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20275–20280.
- [15] Wu B, Guo C, Zheng N, *et al.* Nonaqueous production of nanostructured anatase with high-energy facets[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 17563–17567.
- [16] Liu Jin, Luo Jun, Yang Weiguang, *et al.* Synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with high-performance dye-sensitized solar cells[J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, 31(1): 106–109.
- [17] Liu C M, Yang S H. Synthesis of angstrom-scale anatase titania atomic wires[J]. *Acs Nano*, 2009, 3(4): 1025–1031.
- [18] Chemseddine A, Moritz T. Nanostructuring titania control over nanocrystals structure, size, shape, and organization[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, (2): 235–245.
- [19] Yang Weiguang, Wang Yali, Shi Weimin. One-step synthesis of single-crystal anatase TiO₂ tetragonal faceted-nanorods for improved-performance dye-sensitized solar cells[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14: 230–234.

编辑 杨冬梅

(上接第 16 页)

- [21] Hashimoto Y. Extraction of Ti from arc-reduced Ti-CO and TiC soluble anodes[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1971, 35(3): 282–288.
(桥本雍彦. Ti-CO和TiC可溶性阳极电弧还原提取Ti[J]. *日本金属学院学报*, 1971, 35(3): 282–288.)
- [22] Hashimoto Y. Anodic dissolution of low-grade (δ) Ti-C-O soluble anode in molten salt for electrolytic extraction of titanium[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 1971, 35(5): 480–486.
(桥本雍彦. 从低品位Ti-C-O可溶性阳极中熔盐电解溶出钛[J]. *日本金属学院学报*, 1971, 35(5): 480–486.)
- [23] Zhu Hongmin, Jiao Shuqiang, Gu Xuefan. A method for producing pure titanium through electrolysis of TiO·*m*TiC ($0 \leq m \leq 1$) soluble solid solution anode, Chinese Patent: CN200510011684.6[P]. 2005.
(朱鸿民, 焦树强, 顾学范. 一氧化钛/碳化钛可溶性固溶体阳极电解生产纯钛的方法, 中国: 200510011684.6[P]. 2005.)
- [24] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Novel metallurgical process for titanium production[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(9): 2172–2175.
- [25] Jiao Shuqiang, Ning Xiaohui, Huang Kai, *et al.* Electrochemical dissolution behavior of conductive TiC_xO_{1-x} solid solutions[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2010, 82(8): 1691–1699.
- [26] Gungor Mehmet N, M Ashraf Imam, Froes F H. Innovations in titanium technology[M]. Warendale: Wiley's Publishing, 2007.
- [27] Withers J. International round table on titanium production in molten salts[C]//Cologne, Germany, 2008, 70: 2–4.
- [28] Ning Xiaohui, Xiao Jiusan, Jiao Shuqiang, *et al.* Anodic dissolution of titanium oxycarbide TiC_xO_{1-x} with different O/C ratio[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(2): E22.
- [29] Gao Chengjun, Jiang Bo, Cao Zhanmin, *et al.* Preparation of titanium oxycarbide from various titanium raw materials: Part I. Carbothermal reduction[J]. *Rare Metals*, 2010, 29(6): 547–551.

编辑 杨冬梅