硫酸法钛白短流程工艺水热合成高纯二氧化钛

田从学

（攀枝花学院，四川 攀枝花 617000）

摘　要：以低浓度工业钛液经钛白短流程工艺水解所制的偏钛酸为原料，经水热工艺制备出高纯二氧化钛，考察了浆料浓度、水热温度、水热时间等对产物结构与纯度的影响，采用 XRD、粒度分析、BET、SEM 和 TiO_2 含量测定等对样品进行了表征。认为：水热条件影响水热偏钛酸的溶解、成核、晶体生长、聚合与团聚等，并影响偏钛酸的结构、粒径分布和比表面积，改变其杂质吸附量，并最终影响高纯 TiO_2 的结构与纯度。最佳水热条件为：料浆浓度 160 g/L，水热温度 140 ℃，水热时间 36 h，所得高纯二氧化钛含量为 99.99%。

关键词：高纯二氧化钛；偏钛酸；低浓度工业钛液；水热合成；短流程工艺

中图分类号：TF823　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004−7638(2021)03−0025−06

DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.004　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Hydrothermal synthesis of high purity TiO_2 from metatitanic acid via short sulfate process

Tian Congxue

(Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: High purity titanium dioxide was prepared through the hydrothermal synthesis route, using metatitanic acid as precursor which was hydrolyzed from low concentration industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process. The effects of slurry mass concentration, hydrothermal temperature and hydrothermal time on the structure and purity of the products were investigated. The samples were characterized by XRD, particle size distribution, BET analysis, SEM and TiO_2 content determination. The hydrothermal conditions, e.g. slurry mass concentration, hydrothermal temperature and hydrothermal time influence the dissolution, nucleation, crystal growth, polymerization and agglomeration of the precipitates, and the structure, particle size distribution and specific surface area of the hydrothermal metatitanic acid are also affected, which leads to the content variation of the adsorbed impurities and ultimately influences the structure and purity of TiO_2. The optimized hydrothermal conditions are the slurry concentration of 160 g/L, hydrothermal temperature of 140 ℃ for 36 h, with the high purity TiO_2 (99.99%) obtained.

Key words: high purity titanium dioxide, metatitanic acid, industrial low concentration titanyl sulfate solution, hydrothermal synthesis, short sulfate process

收稿日期：2020−04−04

基金项目：国家自然科学基金（50804025）；四川省科技计划项目（2014JY0197，2019GFW001-04）；攀枝花市科技计划项目（2018CY-G-16，20180816，201810），四川省高校重点实验室项目（LYJ1907），省、市级人才培养项目。

作者简介：田从学（1973—），男，四川广汉人，博士（后），教授，长期从事二氧化钛的制备与应用研究工作，E-mail：tcx7311@163.com。

0 引言

二氧化钛具有优良的物理化学性质、高的介电常数与电阻率、良好的半导体性质等特点，除广泛应用于颜料、涂料、塑料、造纸等传统领域外，现已在催化剂载体、电池材料、电子陶瓷、热敏电阻及电容器、光电转换器件、功能二氧化钛等众多领域得到了广泛应用，尤其在精密传感器和航空航天涂层等领域，对二氧化钛的纯度要求更高[1−11]。随着近年来电子信息产业及光电转化技术的发展，对高纯二氧化钛（二氧化钛质量含量≥99.8%）的市场需求越来越大。高纯 TiO_2 按所用的制备原料来分，目前制备方法主要有钛醇盐水解法、四氯化钛直接水解法、氯化法和硫酸法[12−17]，这些方法各有其优缺点，而硫酸法工艺具有成本低、工艺简单、易于工业化等优点，但该法易引入杂质而造成纯度降低。硫酸法钛白水解工艺是在高浓度、高酸度、高杂质含量条件下进行的，所得水解偏钛酸具有锐钛相 TiO_2 构晶、比表面积大并兼具胶体性质的结构，极易吸附亚铁等杂质离子并随偏钛酸带出，影响最终 TiO_2 产物的纯度。如何改变偏钛酸的胶体性质及减小比表面积，是提升 TiO_2 纯度的关键所在。水热法是以密闭高压反应器中的水为反应介质，将反应温度提高到水的沸点以上，形成一个相对高压高温的反应体系，使不溶物发生溶解与再结晶，其反应过程主要包括晶体生长、晶型转变等，在材料合成和制备领域有着广泛的应用，同时可提高产物的结晶程度。通过调节水热温度、压力、水热时间、组分浓度和溶液 pH 值等条件，对胶体水合二氧化钛进行水热处理，为控制其粒径、形貌、微观结构、相组成和表面化学性质提供了一种简便的方法。水热法用于制备多孔二氧化钛和纳米材料等方面，这些材料均显示出良好的结构性能和应用前景[18−20]。但采用硫酸法钛白工艺水热制备高纯 TiO_2 鲜有报道，其难点在于水解产物偏钛酸极易吸带大量杂质离子而使二氧化钛的纯度降低。

水热可提高产物的结晶程度，减小比表面积，进而可减小杂质的吸附，提高产物的纯度。采用低浓度工业钛液水解制备的偏钛酸为原料，研究水热条件对偏钛酸及二氧化钛结构与纯度的影响，对低成本制备高纯 TiO_2 具有重要的科学价值和实际意义。

1 试验部分

以攀枝花地区的钛精矿经酸解后所得的低浓度工业 $TiOSO_4$ 液（TiO_2 浓度 178 g/L），F 值 1.87（游离的硫酸浓度 1.17 mol/L），Fe/TiO_2 为 0.41）为原料，采用自生晶种热水解工艺制备出偏钛酸，典型水解过程按文献 [21] 的过程及优化条件进行，过滤洗涤后即得偏钛酸滤饼。取少量偏钛酸滤饼于 800 ℃下煅烧 2 h 测得 TiO_2 固含量，另取适量的偏钛酸滤饼加去离子水打浆至一定的浆料浓度，然后转入水热反应釜中，装填度为 85%，密封好后将水热反应釜置于烘箱中进行水热反应，在一定温度下水热反应一段时间后，结束水热反应。取出水热反应釜冷却至 70 ℃ 时，对水热偏钛酸浆料进行减压抽滤，用预热至 70 ℃ 的去离子水洗涤，洗涤水量与浆料的体积比为 5∶1，抽滤干后即得水热偏钛酸滤饼。之后对水热偏钛酸进行煅烧，煅烧条件按文献 [21] 的条件执行，煅烧产物用三头研磨机磨细后，即得高纯 TiO_2 产品。为有效促进颗粒接触和水热反应，降低偏钛酸比表面积和胶体特性，制备出高纯度的 TiO_2，浆料浓度控制在 80 ~ 240 g/L，水热温度在 105 ~ 180 ℃，水解时间在 12 ~ 60 h。

采用 X 射线衍射仪（荷兰 PANalytical, X’ Pert^3 Powder）测定偏钛酸和高纯 TiO_2 的晶体结构，并计算偏钛酸的晶粒尺寸 $L_{(101)}$和金红石 TiO_2 的晶粒尺寸 $L_{(110)}$。采用激光粒度分布测试仪（英国 Marvern, Mastersizer 2000）进行粒度分布测试。比表面积 $\boldsymbol{S}_{\mathrm{BET}}$ 测定在比表面与孔径分布仪（中国贝士德，3H-2000PS1）上进行。高纯 TiO_2 含量测定按 GB/T 1706—2006 的方法 7.1 进行。高纯 TiO_2 的形貌观察在场发射扫描电镜（德国 ZEISS, SIGMA 500/VP）上进行。

2 结果与讨论

2.1 浆料浓度

以不同的偏钛酸浆液浓度（80、120、160、200、240 g/L）进行水热反应，水热反应时间为 24 h，水热反应温度为 140 ℃，所得水热偏钛酸样品标记为 A、B、C、D、E，其 XRD 图谱如图 1 所示。煅烧后的高纯 TiO_2 样品分别表示为 A1、B1、C1、D1、E1，其 XRD 图谱如图 2 所示。水热偏钛酸（101）晶面和金红石 TiO_2（110）晶面的晶粒尺寸，水热偏钛酸及高纯 TiO_2 的平均粒径（D_{AV}）、比表面积（$\boldsymbol{S}_{\mathrm{BET}}$）及 TiO_2 含量（w_{TiO2}）的计算与测定结果列于表 1 中。

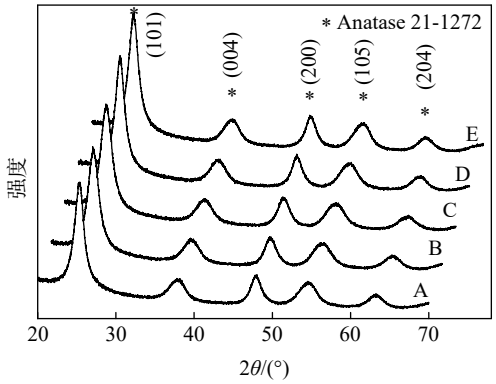

图 1　不同浆料浓度所得水热偏钛酸的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of metatitanic acid from slurries with different concentrations

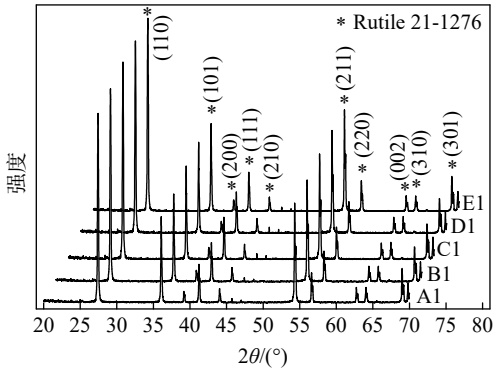

图 2　不同浆料浓度所得高纯 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of high purity TiO_2 from slurries with different concentrations

表 1　浆料浓度对偏钛酸结构和高纯二氧化钛的结构与含量影响

Table 1　Effect of slurry concentration on structure and TiO_2 content of metatitanic acid and high purity TiO_2

MA	浆料浓度/(g·L^{-1})	$L_{(101),MA}$/nm	$D_{AV,MA}$ /μm	S_{BET}/(m^2·g^{-1})	TiO_2	$D_{AV,TiO2}$ /μm	$L_{(110)}$/nm	$w(TiO_2)$/%
	80	8.8	0.84	116.1	A1	0.25	112	99.87
B	120	8.4	0.78	102.8	B1	0.23	101	99.95
C	160	8.2	0.71	96.93	C1	0.21	98.2	99.97
D	200	8.3	0.80	100.2	D1	0.24	101	99.93
E	240	8.6	0.85	108.4	E1	0.26	109	99.85

水热偏钛酸样品的 XRD 图谱(图 1)与锐钛相 TiO_2 的标准图谱 (JCPDS 21—1272) 一致, 无其他物相峰出现, 表明样品中仅有锐钛相的 TiO_2 构晶存在。由于水解反应体系中含有大量 SO_4^{2-}离子, 水解析出的水合 TiO_2 表面键合有少量 SO_4^{2-}, 其表面也吸附大量的水分子, 沉淀离子经键价结合与沉积生长后, 构晶 Ti-O 离子在空间上排布为锐钛型 TiO_2 的晶体结构。

所有水热偏钛酸的衍射峰强度均较低, 峰形宽且平坦, 表明锐钛相 TiO_2 的结晶度低, 由谢乐公式计算得 $L_{(101)}$晶粒尺寸在 8.2 ~ 8.8 nm 范围。随着浆料浓度的增加, 水热偏钛酸的晶粒尺寸 $L_{(101)}$从 8.8 nm 减小到 8.2 nm, 在浆料浓度为 160 g/L 时达到最小值 8.2 nm, 之后再逐渐增至 8.6 nm。随浆料浓度增加, 水热偏钛酸的平均粒径分布在 0.71 ~ 0.85 μm 范围, 呈先减小后增大的变化趋势, 当浆料浓度 160 g/L 时对应的 D_{AV} 最小(0.71 μm)。水热法制备高纯二氧化钛时, 浆料浓度对锐钛矿型 TiO_2 的结晶过程有着重要影响, 水热过程中的 TiO^{2+} 离子扩散速度、晶体生长和颗粒聚集等都会影响水热偏钛酸的粒度分布和比表面积, 进而影响其杂质吸附, 并最终影响高纯 TiO_2 的结构与纯度。适宜的料浆浓度有利于获得晶粒尺寸较小的水热偏钛酸, 进一步形成而粒径较大的一次聚集颗粒和颗粒较小的二次团聚颗粒, 二次团聚颗粒与水热偏钛酸的 D_{AV} 相对应, 水热偏钛酸的平均粒径测试结果证明了这一推断。

水热偏钛酸的 N_2 吸附-脱附等温线如图 3 所示, 属于 V 型吸附-脱附等温线, 表明样品中含有微孔与介孔结构, 相应孔道可能由偏钛酸颗粒堆积而成。随着浆料浓度增加, 偏钛酸的比表面积($\boldsymbol{S}_{BET}$)先减小后增大(表 1)。当料浆浓度为 160 g/L 时, 偏钛酸的 $\boldsymbol{S}_{BET}$ 最小, 为 96.93 m^2/g。偏钛酸的 $\boldsymbol{S}_{BET}$ 大小受偏钛酸晶粒尺寸大小和空间堆积情况的影响, 其中后者是主导因素。适宜的料浆浓度有利于减小偏钛酸的晶粒尺寸, 在晶粒、水、硫酸根作用下按一定的空间构型堆积, 形成一次聚集体和二次团聚颗粒。比表面积减小可减少杂质的吸附, 从而提高 TiO_2 纯度。

高纯 TiO_2 的 XRD 图谱(如图 2)的衍射峰非常窄且尖锐, 这与金红石型 TiO_2 的标准图谱(JCPDS 21—1276)一致, 表明煅烧后产物的晶型主要为金红石型, 且具有较高的结晶度。随着浆料浓度的增加, 金红石型 TiO_2(110)晶面的晶粒尺寸在 98.2 ~ 112 nm 范围, 呈先减小后增大的变化趋势。当浆料浓度为 160 g/L 时, 晶粒尺寸 $L_{(110)}$变至最小值(98.2

nm)。偏钛酸晶粒尺寸越小，越容易促进其向金红石相转变，得到晶粒尺寸越小且越适宜的金红石 TiO_2，有利于控制与提高 TiO_2 的纯度和粒径。高纯 TiO_2 的平均粒径随浆料浓度的增加先减小后增大，范围为 0.21 ~ 0.26 μm，与水热偏钛酸的平均粒径变化趋势一致。当料浆浓度为 160 g/L 时，高纯 TiO_2 的平均粒径达到最小值(0.21 μm)。

高纯 TiO_2 样品的 SEM 照片如图 4 所示，TiO_2 颗粒呈类球形，颗粒粒径大小主要分布在 100 ~ 400 nm 范围内，其中 C1 的粒径最小且分布更集中，分布在 160 ~ 300 nm。样品 A1 中可见一些粗大的烧结颗粒，其他样品的粒径分布均较 C1 宽，平均粒径偏大，与 TiO_2 的粒度分析结果一致。

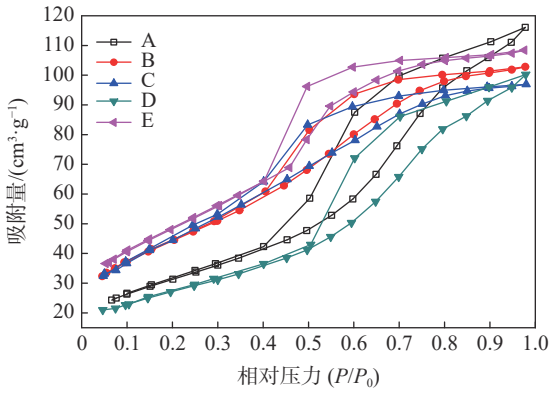

图 3　不同浆料浓度所得偏钛酸的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3　Nitrogen adsorption-desorption isotherms of hydrothermal metatitanic acid samples

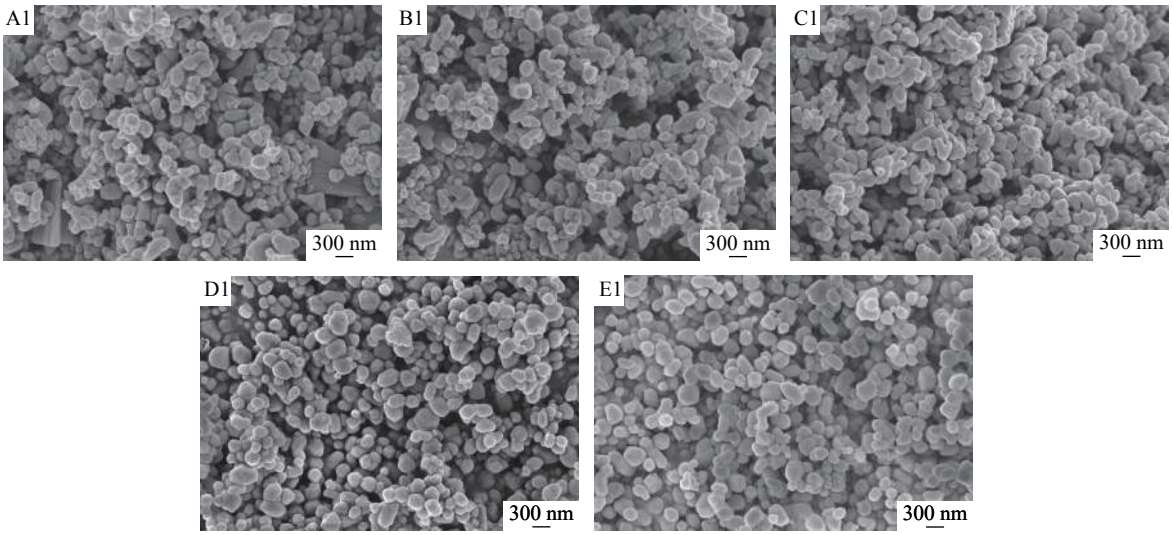

图 4　高纯 TiO_2 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM of high purity TiO_2

高纯 TiO_2 含量随浆料浓度的增加先增加后降低，范围为 99.85% ~ 99.97%，当料浆浓度为 160 g/L 时，纯度最高，达 99.97%。浆料浓度对水合 TiO_2 的结构、晶体生长、粒径和比表面积有重要影响，水热偏钛酸的平均粒径与比表面积减小，可减少对杂质的吸附，进而提高 TiO_2 的纯度。

2.2　水热温度

在最优浆料浓度(160 g/L)条件下，分别取水热温度为 105、120、140、160、180 ℃ 进行水热处理，水热时间为 24 h，所得水热偏钛酸样品记为 F、G、H、I、J，煅烧后所得的高纯 TiO_2 分别表示为 F1、G1、H1、I1、J1。所得样品的比表面积、平均粒径及 TiO_2 含量的测定结果列于表 2 中。

由表 2 可知，水热偏钛酸的比表面积随水热温度升高呈先减小后增大的变化趋势，变化范围为 96.93 ~ 125.1 m^2/g，当水解时间为 140 ℃ 时，比表面积最小(96.93 m^2/g)。水热偏钛酸的粒径分布在 0.71 ~ 0.84 μm 范围，随水热温度升高呈先减小后增大的变化趋势。当水热温度为 140 ℃ 时，所得偏钛酸的平均粒径达最小值(0.71 μm)。水热温度对结晶活化能、前驱体溶解度和离子聚集体的过饱和状态等有着重要影响。提高水热温度可提供更多离子能量，有助于克服材料转变的能量屏障，强化物质传输，强化锐钛型 TiO_2 成核后构晶离子(TiO^{2+})在偏钛酸表面的碰撞、结合、生长与聚集，促进水热产物的晶体生长。而当水热温度过低或过高时，容易析出并形成一些较细小的晶体和颗粒，使偏钛酸的粒径分布变宽，平均粒径增大，比表面积增大，导致偏钛酸表面吸附的杂质量增多，降低 TiO_2 的纯度。

表 2　水热温度对偏钛酸和二氧化钛的影响

Table 2　Effect of hydrothermal temperature on the structures and composition of metatitanic acid and TiO_2

MA	水热温度/℃	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	$D_{AV, PTS}$ /μm	TiO_2	$D_{AV, TiO2}$ /μm	$w(TiO_2)$/%
F	105	125.1	0.84	F1	0.37	99.25
G	120	107.2	0.79	G1	0.30	99.76
H	140	96.93	0.71	H1	0.21	99.97
I	160	100.7	0.78	I1	0.26	99.81
J	180	113.9	0.83	J1	0.33	99.28

高纯 TiO_2 的平均粒径在 0.21 ~ 0.37 μm 范围，呈先减小后增大的变化趋势，这与水热偏钛酸的平均粒径变化趋势一致。在相同煅烧条件下，水热偏钛酸的粒径越小，所制得的高纯二氧化钛粒径越小。随着水热温度的升高，高纯 TiO_2 的含量先升高后降低，当水热温度为 140 ℃ 时，TiO_2 的含量达到最大值(99.97%)。

水热温度的高低影响了偏钛酸的溶解、结晶速率与生长过程，并决定了水热偏钛酸的粒径和比表面积，进而影响杂质吸附与 TiO_2 纯度。在水热温度 140 ℃ 下可制得平均粒径和比表面积最小的偏钛酸，获得粒径小、含量高的高纯 TiO_2。

2.3　水热时间

在最优的浆料浓度(160 g/L)、水热温度(140 ℃)条件下，考察水热时间的影响，取水热时间分别为 12、24、36、48、60 h。不同水热时间下所得水热偏钛酸的样品依次记为 K、L、M、N、Q，煅烧后所得的高纯 TiO_2 分别记为 K1、L1、M1、N1、Q1。样品的比表面积、平均粒径及 TiO_2 含量等测定结果列于表 3 中。

表 3　水热时间对偏钛酸和高纯二氧化的影响

Table 3　Effect of hydrothermal time on the structure and composition for metatitanic acid and TiO_2

MA	水热时间/h	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	$D_{AV, PTS}$ /μm	TiO_2	$D_{AV, TiO2}$ /μm	$w(TiO_2)$/%
K	12	107.4	0.79	K1	0.28	99.83
L	24	96.93	0.71	L1	0.21	99.97
M	36	91.58	0.69	M1	0.20	99.99
N	48	104.5	0.76	N1	0.24	99.95
Q	60	111.8	0.81	Q1	0.30	99.85

随着水热时间延长(表 3)，偏钛酸比表面积呈先减小后增大的变化趋势，当水热时间为 36 h 时，偏钛酸的比表面积达最小值(91.58 m^2/g)。偏钛酸的平均粒径在 0.69 ~ 0.81 μm，随水热时间延长呈先减小后增大的变化趋势，这与比表面积的变化趋势一致，当水热时间为 36 h时，水热偏钛酸的平均粒径最小(0.69 μm)。煅烧后高纯 TiO_2 的平均粒径也呈现先减小后增大的变化趋势，当水热时间为 36 h 时，高纯 TiO_2 的平均粒径达到最小值(0.20 μm)。由表 3 可见，随水热时间增加，高纯 TiO_2 的含量呈先增加后降低的变化趋势，当水热时间为 36 h 时，样品 M1 的 TiO_2 含量达到最大值(99.99 %)。

水热时间影响水热过程中偏钛酸的溶解结晶过程与粒子生长。随着水热时间的延长，偏钛酸溶解形成的构晶离子会发生不断碰撞与聚集，形成胶态的锐钛型 TiO_2 晶核，新形成的晶核不断将溶解的构晶离子吸附到其表面并沉积结合，使锐钛型 TiO_2 晶粒不断生长，并通过水解、沉积、聚合、缩聚和聚集等过程形成相应的一次聚集体和二次团聚体粒子。而这一过程伴随着晶体结构、粒径分布、比表面积等变化，影响水热处理后偏钛酸对杂质的吸附量。水热时间短，溶解结晶过程尚未完全，偏钛酸粒径大且分布广、比表面积大，导致表面吸附较多杂质，最终降低 TiO_2 的纯度。而当水热时间过长时，水热体系中会形成新的细小沉淀，导致沉淀粒径增大、分布变宽；同时，杂质离子的陈化作用会使其在偏钛酸表面聚集，最终导致产品纯度降低。当水热时间为 36 h 时，可得粒径最小、纯度最高的 TiO_2。

3　结论

水热条件(如偏钛酸浆料浓度、水热温度和水热时间等)对水热偏钛酸的结构、粒径分布及比表面积等有着重要影响，进而影响偏钛酸对杂质的吸附，并最终影响产物 TiO_2 的纯度。水热可克服水合

二氧化钛的溶解、结晶、生长等能量阻碍，强化偏钛酸构晶离子（TiO^{2+}）的传质、成核、晶体生长、聚集及团聚等，进而影响水热偏钛酸的粒径分布和比表面积，改变其杂质吸附量，并最终影响高纯 TiO_2 的结构与纯度。结果表明，高纯 TiO_2 水热制备的最佳条件为料浆浓度 160 g/L，水热温度 140 ℃，水热时间 36 h，所制偏钛酸的平均粒径与比表面积最小，TiO_2 纯度达 99.99%。

参考文献

[1] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 2891−2959.

[2] Liu Y, Tian L H, Tan X Y, *et al*. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials[J]. Science Bulletin, 2017, 62: 431−441.

[3] Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, *et al*. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 10095−10130.

[4] Bai J, Zhou B X. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 10131−10176.

[5] Ma Y, Wang X L, Jia Y S, *et al*. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9987−10043.

[6] Li W, Elzatahry A, Aldhayan D, *et al*. Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 8203−8237.

[7] Katir N, Marcotte N, Michlewska S, *et al*. Dendrimer for templating the growth of porous catechol-coordinated titanium dioxide frameworks: toward hemocompatible nanomaterials[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2: 2979−2990.

[8] Wang M X, Gao Q, Duan H, *et al*. Scalable synthesis of high-purity TiO_2 whiskers via ion exchange method enables versatile applications[J]. RSC Advances, 2019, 9: 23735−23743.

[9] Li G S, Li L P, Boerio-Goates J, *et al*. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 8659−8666.

[10] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353: 737−740.

[11] Ma T L, Akiyama M, Abe E, *et al*. High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode[J]. Nano Letters, 2005, 5: 2543−2547.

[12] Wang C C, Ying J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11: 3113−3120.

[13] Zhu X F, Zheng S L, Zhang Y, *et al*. Potentially more ecofriendly chemical pathway for production of high-purity TiO_2 from titanium slag[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 4821−4830.

[14] Barringer E A, Bowen H K. High-purity, monodisperse TiO_2 powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties[J]. Langmuir, 1985, 1: 414−420.

[15] Akhtar M K, Yun X O, Pratsinis S E. Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation[J]. AIChE Journal, 1991, 37: 1561−1570.

[16] Shuang Y, Hou Y, Zhang B, *et al*. Impurity-free synthesis of cube-like single-crystal anatase TiO_2 for high performance dye-sensitized solar cell[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 4098−4102.

[17] Li Z H, Wang Z C, Li G. Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method[J]. Powder Technology, 2016, 287: 256−263.

[18] Bavykin D V, Parmon V N, Lapkin A A, *et al*. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14: 3370−3377.

[19] Yu J G, Wang G H, Cheng B, *et al*. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO_2 powders[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2007, 69: 171−180.

[20] Suwannaruang T, Kidkhunthod P, Chanlek N, *et al*. High anatase purity of nitrogen-doped TiO_2 nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 1−14.

[21] Tian C X. Effects of hydrolysis conditions on high purity TiO_2 preparation from industrial low concentration titanyl sulfate solution[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(2): 14−19.
（田从学. 低浓度工业钛液制备高纯二氧化钛的水解条件研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2): 14−19.）

编辑　杨冬梅