一种纳米 TiO_2 粉体防团聚的新方法

姚 超*,[1,2] 陈志刚[1] 龚方红[1] 杨绪杰[2] 陆路德[2] 汪 信[2]
([1]江苏工业学院,常州 213016)
([2]南京理工大学化工学院,南京 210094)

摘要：开发了一种新的低成本防团聚方法——泡沫悬浮法。对泡沫悬浮法和共沸蒸馏法的防团聚效果进行了系统比较。结果表明,泡沫悬浮法可以有效抑制煅烧过程中纳米 TiO_2 晶粒的粗化和一次粒径的长大。泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 的粉体还具有团聚粒径小、粒度分布窄以及比表面积大的优点。通过 FTIR、TG、DTA 和松装密度实验对泡沫悬浮法的防团聚机理进行了研究,提出了纳米 TiO_2 防团聚模型。

关键词：纳米 TiO_2；防团聚；泡沫悬浮法；共沸蒸馏法
中图分类号：O614.41+1；TB383 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2006)06-1000-07

A New Anti-agglomeration Method for Nanosized TiO_2 Powder

YAO Chao*,[1,2] CHEN Zhi-Gang[1] GONG Fang-Hong[1] YANG Xu-Jie[2] LU Lu-De[2] WANG Xin[2]
([1]*Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu* 213016)
([2]*School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing* 210094)

Abstract: A new anti-agglomeration method with low cost was developed. The nanosized TiO_2 powder prepared by foam flotation method was compared with the sample prepared by azeotropic distillation method. The results showed that foam flotation method could restrain grain from coarsening and suppress primary particle from growing effectively in the process of calcination. In addition, The nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method also showed smaller agglomeration size, narrower particle size distribution and larger specific surface area. The anti-agglomeration mechanism was studied by means of FTIR, TG, DTA and apparent density experiment. The anti-agglomeration model of foam flotation method is proposed.

Key words: nanosized TiO_2; anti-agglomeration; foam flotation method; azeotropic distillation method

0 引 言

由于纳米颗粒的粒径小，比表面积大，表面能高，处于能量不稳定的状态，因而很容易形成团聚体。纳米粒子间的团聚一般分为两种：软团聚和硬团聚。粒子间的软团聚主要是由于颗粒间的范德华力和库仑力所致，该团聚可以通过一些化学作用或施加机械能的方式来消除。纳米粒子间的硬团聚则除了颗粒之间的范德华力和库仑力外，还存在化学键作用[1]。纳米粒子团聚特别是硬团聚的存在会使产品的分散性变差，影响产品的使用效果和应用范围[2,3]。在湿化学法制备纳米粉体的过程中,从胶粒的制备、陈化、干燥、煅烧的每一阶段均可导致团聚,其中干燥工序和煅烧工序是引起纳米粒子间硬团聚的主要工序[4~8]。目前,减轻纳米粒子团聚的方法有添加分散剂或表面活性剂[9,10]、有机溶剂清洗置换[11]、共沸蒸馏脱水[12,13]、冷冻干燥[14]、超临界流体干燥[15,16]等。在这些方法中,共沸蒸馏法是一种较好的纳米粒

收稿日期:2005-11-28。收修改稿日期:2006-04-28。
国家自然科学基金(No.50372028,No.50373019),江苏省高技术(No.BG2004022)常州市科技攻关(No.CE2005016)资助项目。
*通讯联系人。E-mail:yc518@263.net
第一作者:姚 超,男,36 岁,副教授,博士;研究方向:纳米材料的制备及表面处理。

子防团聚方法。利用共沸蒸馏来脱除纳米 TiO_2 滤饼中的水分,可以得到了团聚程度较小的纳米 TiO_2 粉体。但这种方法的缺点是消耗大量有机溶剂,成本较高。本文开发了一种新的低成本防团聚方法,较好解决了纳米 TiO_2 粉体的团聚问题。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

月桂酸钠(A.R.);正丁醇(A.R.);氢氧化钠(A.R.);硫酸铝(A.R.);金红石相纳米 TiO_2 滤饼。

利用美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪表征纳米 TiO_2 粉体的红外光谱的变化,KBr 压片。热分析由 SDT Q600 热分析仪(美国 TA 公司)进行,空气气氛,升温速率 10 ℃·min^{-1}。纳米 TiO_2 的物相用 D/Max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)测定,利用金红石相纳米 TiO_2(110)面衍射峰的半高宽,由 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸。纳米 TiO_2 的粒径和形貌由 H-800 透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察。粒度分布由 N4 Plus 激光粒度分布仪测定 (美国 Beckman-Coulter 公司)。比表面积在 AS-AP2010MC 氮吸附仪上(美国 Micromeritics 公司)测试。ME-100 高剪切混合乳化机。KQ2200DB 型数控超声波清洗器。

1.2　实验方法

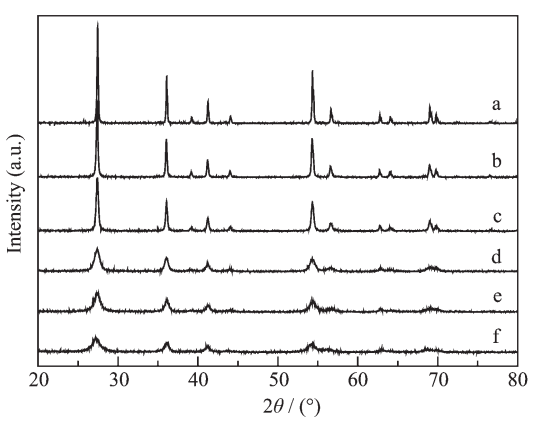
将金红石相纳米 TiO_2 配成 TiO_2 含量为 50 g·L^{-1} 的悬浮液,调节 pH=9.5,超声分散 30 min,升温至 70 ℃。在搅拌和超声场的作用下,向纳米 TiO_2 悬浮液中并流滴加硫酸铝水溶液和氢氧化钠水溶液,维持 pH=9.0~10.0,在纳米 TiO_2 表面形成占 TiO_2 质量 8%的氧化铝水合物沉淀(以 Al_2O_3 计)。硫酸铝水溶液滴完后,熟化 30 min,用稀硫酸调节 pH=5.5,继续搅拌、超声 30 min。再向纳米 TiO_2 悬浮液中加入占 TiO_2 质量 15%的月桂酸钠(溶解后加入),搅拌 2 h,过滤,洗涤。将洗涤干净的滤饼分成 2 份,1 份直接在 100 ℃下烘干 10 h, 粉碎,200~1 000 ℃下煅烧 2 h,这种防团聚方法是加了月桂酸钠但并未产生泡沫(Addition of sodium laurate but no foaming)。另 1 份滤饼中加入蒸馏水至 TiO_2 含量 60 g·L^{-1}, 用高剪切乳化机剧烈搅拌 0.5 h,静置 5 h,可发现原来的悬浮液变成了泡沫层和清水层,并且纳米 TiO_2 粒子全被悬浮在泡沫层中。将泡沫层在同样条件下干燥,粉碎, 煅烧, 即可得到不同粒径且分散性良好的纳米 TiO_2 粉体, 这种防团聚方法本文中称为泡沫悬浮法(Foam flotation method)。

对比实验:首先向 1 000 mL 的三口烧瓶中加入 600 mL 正丁醇, 然后加入 150 g 固含量为 26.8%的金红石相纳米 TiO_2 滤饼。按文献[13]中的共沸蒸馏法脱除纳米 TiO_2 滤饼中的水分。这种防团聚方法本文中称为共沸蒸馏法(Azeotropic distillation method)。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

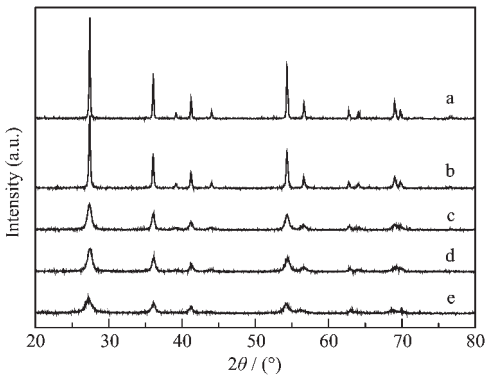
泡沫悬浮法和共沸蒸馏法所得纳米 TiO_2 粉体在经不同热处理温度后的 XRD 图分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 可见,热处理前纳米 TiO_2 已为金红石相结构,随着热处理温度的升高,金红石相纳米 TiO_2 的衍射峰开始变得尖锐, 说明晶粒逐渐长大,晶粒发育逐渐完善。另外,图 1 中并未出现氧化铝的衍射峰,说明氧化铝是以非晶态形式存在。利用 Scherrer 公式计算出不同热处理温度下纳米 TiO_2 的(110)面晶粒尺寸,其结果如图 3 所示。由图 3 可知,当热处理温度小于 500 ℃时, 两种防团聚方法所得纳米 TiO_2 晶粒大小几乎不变; 当温度高于 600 ℃时,经共沸蒸馏处理的纳米 TiO_2 晶粒迅速长大。而经泡沫悬浮处理的纳米 TiO_2 在 700 ℃以下晶粒尺寸几乎不变,当热处理温度高于 700 ℃时,晶粒生长才开始明显加快。说明泡沫悬浮法可以对高温煅烧过程中纳米 TiO_2 的晶粒生长有显著抑制作用。



a: at 1 000 ℃ for 2 h; b: at 900 ℃ for 2 h;
c: at 800 ℃ for 2 h;d: at 600 ℃ for 2 h;
e: at 400 ℃ for 2 h; f: before calcination

图 1　不同煅烧温度下所得纳米 TiO_2 粉体的 XRD 图(泡沫悬浮法)

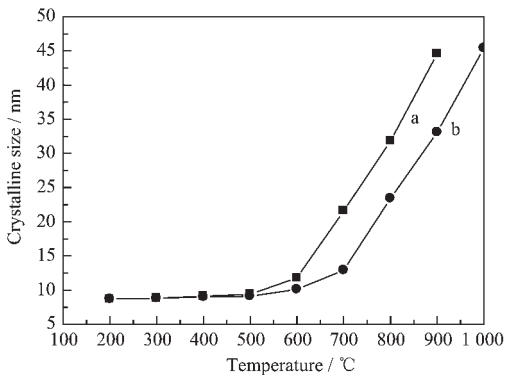
Fig.1　XRD patterns of the nanosized TiO_2 powders calcined at different temperatures (foam flotation method)



a: at 900 ℃ for 2 h; b: at 800 ℃ for 2 h;
c: at 600 ℃ for 2 h; d: at 400 ℃ for 2 h;
e: before calcination

图 2 不同煅烧温度下处理的纳米 TiO_2 粉体的 XRD 图(共沸蒸馏法)

Fig.2 XRD patterns of the nanosized TiO_2 powders calcined at different temperatures (azeotropic distillation method)



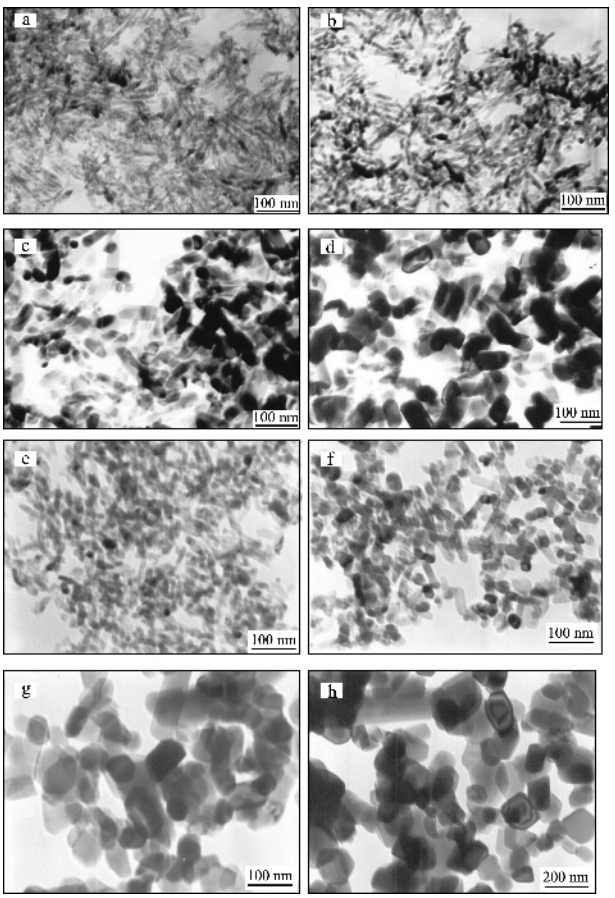
a: nanosized TiO_2 powder prepared by azeotropic distillation method; b: nanosized TiO_2 powder prepared by foam flotation method

图 3 晶粒尺寸与热处理温度的关系

Fig.3 Relationship between crystalline size of the nanosized TiO_2 powder and calcination temperature

2.2 TEM 分析

图 4 为不同煅烧温度下所得纳米 TiO_2 粉体的 TEM 照片。由图 4 可见,当煅烧温度为 400 ℃时,两种方法所得产物的粒子尺寸基本相同。当煅烧温度高于 600 ℃时,泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 的粒径明显较共沸蒸馏法的要小,而且煅烧温度越高,两种方法所得纳米 TiO_2 的粒径差别越大。800 ℃下 2 h,共沸蒸馏法所得纳米 TiO_2 粉体的粒径 50~80 nm,900 ℃下 2 h,TiO_2 粒径已达 100~200 nm。可是对于泡沫悬浮法,900 ℃下 2 h, 纳米 TiO_2 粒径仅为 40~80 nm。说明泡沫悬浮法可有效阻止纳米 TiO_2 原始粒径的长大。



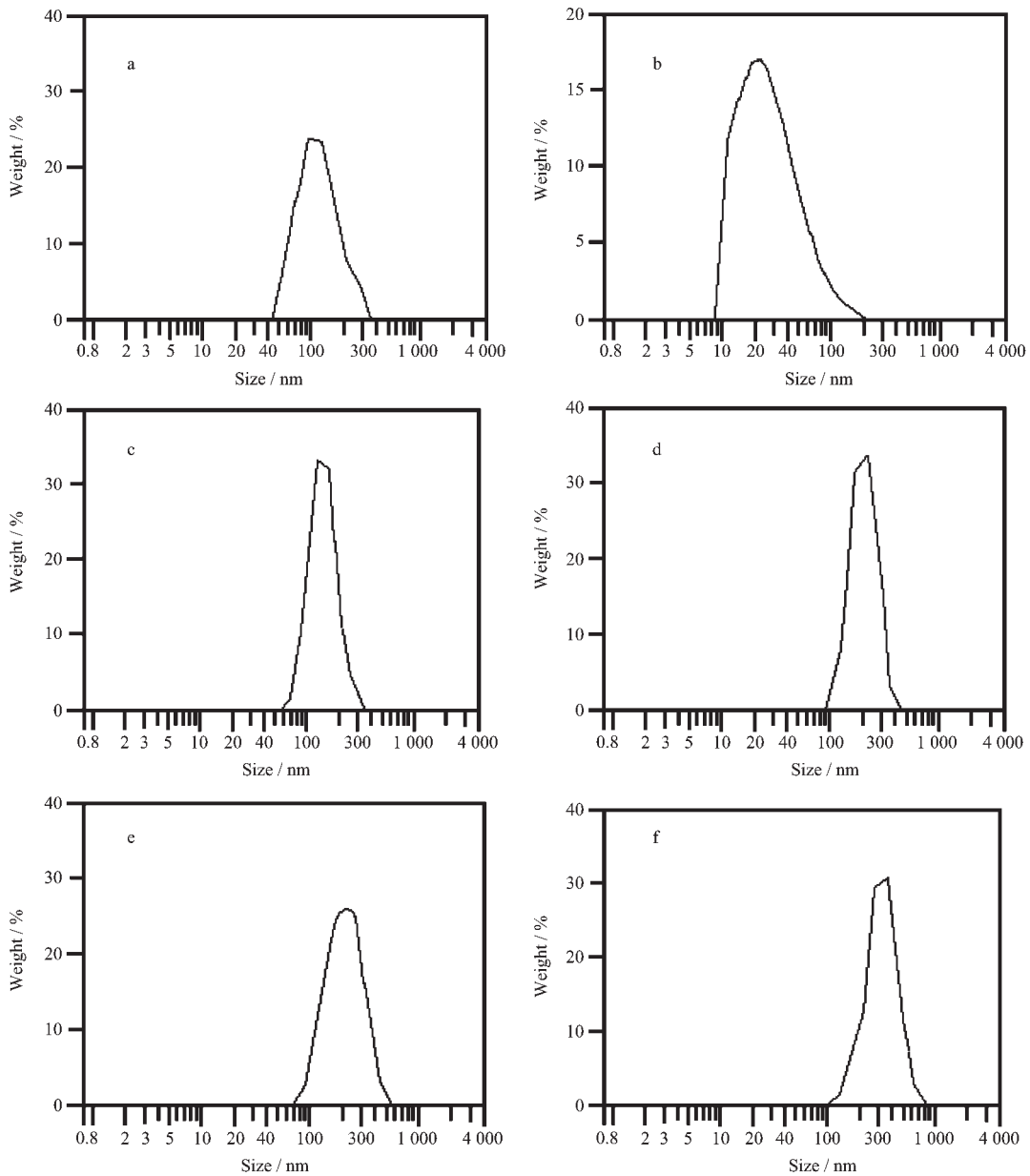
a to d: nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method and calcined for 2 h at 400, 600, 800, 900 ℃, respectively; e to h: nanosized TiO_2 prepared by azeotropic distillation method and calcined for 2 h at 400, 600, 800, 900 ℃, respectively

图 4 不同制备条件所得纳米 TiO_2 粉体的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the nanosized TiO_2 powders under different conditions

2.3 粒度分布分析

图 5 为不同煅烧温度下所得纳米 TiO_2 粉体的粒度分布。由图 5 可见,激光粒度分布仪测得的结果与 TEM 测得的粒径相比,明显偏大。这是因为激光粒度分布仪测的是粒子的群体状态, 客观反映了二次粒子和一次粒子的存在状态, 以及二次粒子和一次粒子的数量比例。而 TEM 观测的是纳米粒子的形貌和大小, 所测尺寸为一次粒子的粒径也称原始粒径。图 5 表明,对于相同的防团聚方法,随着煅烧温度的升高,纳米 TiO_2 的平均粒度逐渐增大,粒度分布变宽,说明团聚现象逐渐加剧,这是由于高温造成了纳米 TiO_2 颗粒之间的烧结。从图 5 还可以看出,



a, c, e: nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method and calcined for 2 h at , 600, 800, 900 ℃, respectively;

b, d, f: nanosized TiO_2 prepared by azeotropic distillation method and calcined for 2 h at 600, 800, 900 ℃, respectively

图 5　不同热处理温度下纳米 TiO_2 的粒度分布

Fig.5　Particle size distribution of the nanosized TiO_2 powders calcined at different temperatures

600 ℃下 2 h，共沸蒸馏法所得纳米 TiO_2 粉体与泡沫悬浮法的相比,平均粒度相对较小,粒度分别范围相对较窄;但当煅烧温度为 800 ℃和 900 ℃时,共沸蒸馏法明显比泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 粉体的平均粒度要大,粒度范围要宽。因此,在较低温度(≤600 ℃)下,共沸蒸馏法的防团聚效果优于泡沫悬浮法。在高温(≥800 ℃)下,泡沫悬浮法的防团聚效果则具有明显的优势。

2.4　比表面积分析

通过 BET 多层气体吸附法,测量了不同温度下纳米 TiO_2 的比表面积 S。若把纳米 TiO_2 当着球形颗粒，利用下式可计算出纳米 TiO_2 的比表面积直径(当量直径)。

$$d_{BET}=\frac{6}{\rho S} \tag{1}$$

式中,ρ 为密度,d_{BET} 为比表面积直径,S 为比表面

积。表 1 为纳米 TiO_2 的比表面积和当量直径随热处理温度的变化情况。表 1 表明,在相同的热处理温度下,泡沫悬浮法比共沸蒸馏法所得纳米 TiO_2 的比表面积大、当量直径小。对于共沸蒸馏法,当煅烧温度低于 600 ℃时,随着煅烧温度的升高,纳米 TiO_2 的比表面积缓慢下降、比表面积直径缓慢升高。在煅烧温度高于 600 ℃以后,比表面积和比表面积直径变化明显加快,说明纳米 TiO_2 粒子生长速度加快,团聚程度加剧。对于泡沫悬浮法,当煅烧温度高于 700 ℃时,比表面积和比表面积直径才开始出现明显变化,这与 TEM 和 XRD 所观察的结果基本吻合,表明在高温下泡沫悬浮法具有更好的防团聚效果。

表 1 热处理温度与纳米 TiO_2 比表面积和当量直径的关系

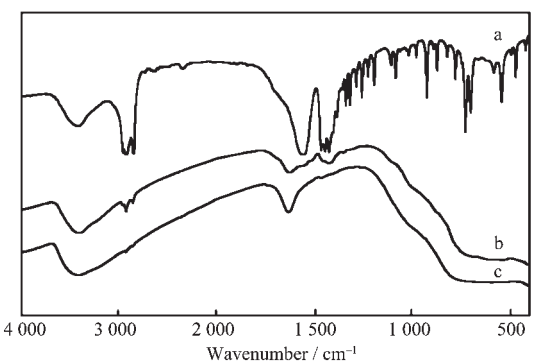
Table 1 Relationship between the BET surface area, equivalent diameter of nanosized TiO_2 and calcination temperature

Calcining temperature / ℃	Specific surface areas S / ($m^2 \cdot g^{-1}$)		Equivalent diameter d_{BET} / nm	
	Azeotropic distillation method	Foam flotation method	Azeotropic distillation method	Foam flotation method
400	86.31	123.70	16.55	11.55
500	78.40	104.60	18.22	13.66
600	66.25	86.88	21.56	16.44
700	37.76	70.83	37.84	20.17
800	18.97	34.14	75.32	41.85
900	7.64	17.38	186.99	82.20

3 防团聚机理分析

3.1 红外光谱分析

图 6 是月桂酸钠、包铝纳米 TiO_2 和泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 的红外光谱图。图 6a 为月桂酸钠的 IR 谱图,2 922.4 和 2 848.8 cm^{-1} 为 C-H 键伸缩振动吸收峰;1 560.3 和 1 424.5 cm^{-1} 处的吸收峰为月桂酸钠中羧酸根(COO^-)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的。1 464.3 cm^{-1} 为 C-H 键变形振动吸收峰。由图 6b 可见,泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 在波数为 2 924.3、2 854.3、1 464.3、1 560.3 和 1 424.5 cm^{-1} 处均出现了月桂酸钠的吸收峰,表明纳米 TiO_2 表面存在有月桂酸根。但图 6b 中并未出现新的吸收峰,



a: sodium laurate; b: nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method; c: nanosized TiO_2 coated with alumina

图 6 纳米 TiO_2 粉体和硬脂酸的红外光谱图

Fig.6 Infrared spectra of nanosized TiO_2 powders and stearic acid

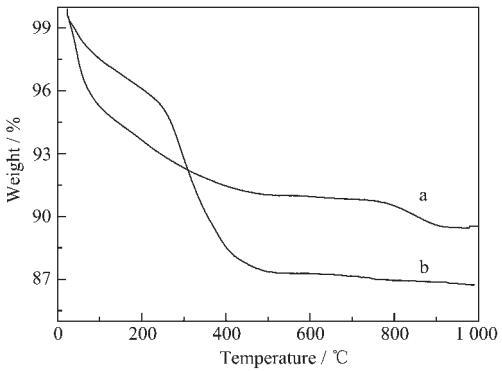
这说明月桂酸根与纳米 TiO_2 表面之间没有产生化学键的作用,属于物理吸附。由于纳米 TiO_2 表面包覆氧化铝水合物,其等电点均在 pH=8.1[17,18]。当 pH 值小于 7.0 时,纳米 TiO_2 表面会发生如下反应[19]:

$$Al\text{-}OH + H^+ \rightarrow Al\text{-}OH_2^+ \quad (2)$$

这时纳米 TiO_2 表面带正电,即 ζ 电位为正值,可以通过静电引力吸附带负电的月桂酸根。

3.2 热分析

图 7 与图 8 分别为泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 和包铝但未经月桂酸钠处理的纳米 TiO_2 在空气气氛下的 TG 和 DTA 曲线。由图 7 可见,在 200 ℃以下,未经月桂酸钠处理的纳米 TiO_2 失重率为 6.35%,主要为纳米粒子表面的吸附水;经月桂酸钠改性后,在同样温度范围内的失重率为 3.89%,吸附水量明显减少,这是由于纳米 TiO_2 表面吸附月桂酸根后,疏水性增加。另外,分散性实验还表明,泡沫悬浮法所得纳米 TiO_2 全部漂浮在水面上;而未经月桂酸钠表面改性的纳米 TiO_2 在水中可以均匀分散。这说明经月桂酸钠表面处理后,纳米 TiO_2 的表面性质已由亲水性转为疏水性。在 200~600 ℃之间,未经改性的纳米 TiO_2 失重率约 2.70%,主要为纳米粒子表面的羟基减少所至。经月桂酸钠改性后失重率为 8.84%,对应 DTA 曲线 200~400 ℃之间有一明显的放热峰,主要为纳米 TiO_2 粒子表面的月桂酸根燃烧造成的,而未经改性的纳米 TiO_2 则无热效应出现。热分析表明纳米 TiO_2 表面包覆有 6.14%~8.84%的

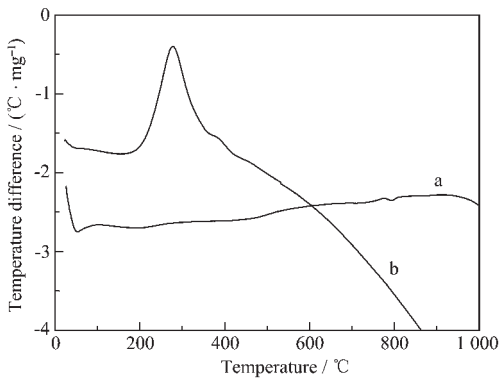


a: nanosized TiO_2 coated with alumina;

b: nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method

图 7　纳米 TiO_2 粉体的 TG 图

Fig.7　TG curves of nanosized TiO_2 powders



a: nanosized TiO_2 coated with alumina;

b: nanosized TiO_2 prepared by foam flotation method

图 8　纳米 TiO_2 粉体的 DTA 图

Fig.8　DTA curves of nanosized TiO_2 powders

有机物。

3.3　松装密度分析

松装密度可以反映纳米 TiO_2 粉体的聚集状态,将不同防团聚方法所得纳米 TiO_2 粉体按 GB5311.4-85 的方法测试其松装密度,结果如表 2 所示。由表 2 可见, 所得纳米 TiO_2 粉体的松装密度按喷雾干燥法、加月桂酸钠(但并不产生泡沫)、共沸蒸馏法、泡沫悬浮法依次减小。根据有关纳米粒子团聚理论,在干燥过程中,随着溶剂的蒸发,颗粒之间会形成连通的毛细管,毛细管力计算公式为[20]:

表 2　不同方法所得纳米 TiO_2 粉体的表观密度

Table 2　Apparent density of nanosized TiO_2 powders by different methods

Sample	Apparent density / ($g \cdot cm^{-3}$)
Spray dry	0.283
Addition of sodium laurate (but no foaming)	0.157
Azeotropic distillation method	0.095
Foam flotation method	0.072

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{r} \tag{3}$$

式中:Δp 为单位面积上所受的毛细管力,δ 为表面张力,r 为毛细管的曲率半径。在毛细管力的作用下,纳米 TiO_2 粒子间会被逐渐拉近,纳米 TiO_2 粒子表面的羟基相互连接,并脱水形成 O 桥,最终导致硬团聚的生成。由于正丁醇的表面张力较水的小,干燥时所受的毛细管力相对较小, 所以利用正丁醇来共沸脱水,是一种普遍认同的、理想的防团聚方法,因此,其所得粉体的松装密度较低。泡沫悬浮法的防团聚效果最好,制备的纳米 TiO_2 粉体的松装密度最低,这是由以下几个方面造成的:(1) 月桂酸根在纳米 TiO_2 颗粒表面形成了一层有机包覆层,可以起到一定的空间位阻效应;(2) 剧烈搅拌,产生大量气泡,纳米 TiO_2 粒子之间的气膜可以阻碍热处理过程中纳米 TiO_2 粒子之间的相互接触,避免了架桥羟基和化学键(O 桥)的形成;(3) 气膜中水分含有月桂酸钠,月桂酸钠作为表面活性剂,可以降低水的表面张力,减小干燥过程中的毛细管力。在湿化学法制备纳米 TiO_2 过程中, 泡沫悬浮法的防团聚模型可假设成如图 9 所示。

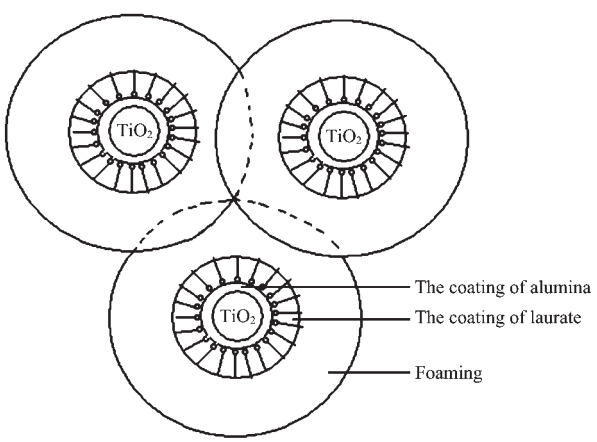


图 9　泡沫悬浮法的防团聚模型

Fig.9　Proposed anti-agglomeration model of foam flotation method

4　结　论

(1) 泡沫悬浮法可以有效抑制煅烧过程中纳米 TiO_2 晶粒尺寸和一次粒子生长。泡沫悬浮法比共沸蒸馏法所得纳米 TiO_2 的团聚粒径小, 比表面积大,

松装密度小。

(2) 月桂酸钠在纳米 TiO_2 表面没有产生化学键的作用,发生的过程为物理吸附过程。

(3) 泡沫悬浮法防团聚的机理是:纳米 TiO_2 颗粒表面吸附月桂酸根和形成气膜以后, 增大了纳米 TiO_2 颗粒之间的距离, 阻碍了干燥和煅烧过程中纳米 TiO_2 粒子的相互接触,避免了架桥羟基和化学键的形成。

参考文献:

[1] Pampach R, Haberkc K. *Ceramic Powders*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, **1983**.

[2] Basim G B, Moudgil B M. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**,**256**(1):137~142.

[3] YAO Chao(姚 超), WU Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Riyong Huaxue Gongye*(*China Surfactant Detergent & Cosmetics*), **2003**,**33**(5):333~336

[4] Altman I S, Agranovski I E, Choi M. *Applied Physics Letters*, **2005**,**87**(5):31041~31043.

[5] Geoff E F, Fred F L. *Journal of the American Ceramic Society*, **2004**,**87**(1):4~9

[6] Maskra A, Smith D M. *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**,**80**(7):1715~1722.

[7] Jones S L. *Journal of the American Ceramic Society*, **1988**,**71**(4):190~191

[8] Scheret G W. *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**,**87**:199~225

[9] WU Zhi-Hua(吴智华), JIANG Dan-Yu(蒋丹宇), LIU Jian-Min(刘健敏). *Wuji Cailiao Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Mater.*), **2004**,**19**(5):970~976

[10]LI Yue-Feng(李月峰), LAI Qiong-Yu(赖琼钰). *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2005**,**21**(6):915~918

[11]Kaliszewski M S, Heuer A H. *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**,**73**:1504~1509

[12]JIU Jin-Ting(酒金婷), GE Yue(葛 钥), ZHANG Su-Rong(张涑戎), et al. *Wuji Cailiao Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Mater.*), **2001**,**16**(5):867~871

[13]QIU Hai-Bo(仇海波), GAO Lian(高 濂), FENG Chu-De(冯楚德), et al. *Wuji Cailiao Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Mater.*), **1994**,**9**(3):365~370

[14]Nakane S. *Journal of American Ceramic Society*, **1997**,**80**(12):3321~3324

[15]ZHANG Jing-Chang(张敬畅), LI Qing(李 青), CAO Wei-Liang(曹维良). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.*), **2004**,**20**(6):725~730

[16]HE Wen(何 文). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng*(*Chin. J. Mater. Sci. & Eng.*), **2001**,**9**(4):75~79

[17]LIUFU Sheng-Cong(刘付胜聪), LI Yu-Ping(李玉平), HU Zhi-Rong(胡智荣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2004**,**20**(1):79~83

[18]TANG Zhen-Ning(唐振宁). *Production and Environment Governance of Titania Powder*(钛白粉的生产与环境治理). Beijing: Chemical Industry Press, **2000**.

[19]Mills A, Porter G. *J. Chem. Soc. Faraday Transl*, **1982**,**78**:3659~3669

[20]SHENG Zhong(沈 钟), WANG Guo-Ting(王国庭). *Colloid and Surface Chemistry*(胶体与表面化学). Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.