无模板法可控合成多层次结构二氧化钛微球*

程　婷[1,2]，张国强[3]，姬　青[1]，肖　颖[1]，王晓艳[1,4]，王梅梅[1]，陈国新[1]，陈惠锋[1]，孙再成[3]，孟建强[4]，肖通虎[2]，程亚军[1]

（1　中国科学院宁波材料技术与工程研究所，宁波 315201；2　宁波大学材料科学与化学工程学院，宁波 315211；3　中国科学院长春光学精密机械与物理研究所，发光学及应用国家重点实验室，长春 130033；4　天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室，天津 300387）

摘要　以1,4-二氧六环为溶剂，采用溶剂热法成功实现无模板法可控合成二氧化钛多层次结构微球。通过系统改变反应体系中浓盐酸与四异丙醇钛(TTIP)相对物质的量比能够有效调控二氧化钛形貌。当浓盐酸与TTIP物质的量比控制在0(或0.7或0.9)、1.8、3.6与5.7时，所得产物分别为纳米颗粒构建二氧化钛微球、纳米棒修饰二氧化钛微球、纳米棒花菜结构以及纳米棒海胆结构。在成功进行形貌调控的基础上，进一步探讨了二氧化钛多种结构的形成机理，并对其光催化产氢性能进行了表征。研究发现，在这4种结构中，纳米棒修饰二氧化钛微球具有最佳的光催化性能，这可能是由于同时存在金红石和锐钛矿两种晶型而形成异质结结构所导致。

关键词　自组装　溶胶-凝胶　纳米结构　无模板法合成　溶剂热

中图分类号：O69　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.11896/j.issn.1005-023X.2016.06.018

Template-free Synthesis of Hierarchical Titania Microspheres with Controlled Morphology Evolution

CHENG Ting[1,2], ZHANG Guoqiang[3], JI Qing[1], XIAO Ying[1], WANG Xiaoyan[1,4], WANG Meimei[1], CHEN Guoxin[1], CHEN Huifeng[1], SUN Zaicheng[3], MENG Jianqiang[4], XIAO Tonghu[2], CHENG Yajun[1]

(1　Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201; 2　Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211; 3　State Key Laboratory of Luminescence & Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033; 4　State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract　Template-free synthesis of hierarchical TiO_2 microspheres with controlled morphology evolution was achieved by simply varying the molar ratio of HCl/TTIP under solvothermal reaction in 1, 4-dioxane. By systematically controlling the HCl/TTIP molar ratio from 0 (or 0.7, 0.9) to 1.8, 3.6 and 5.7, nanoparticulate microspheres, microspheres decorated with nanorods, nanorod cauliflowers, and nanorod sea urchin structures were synthesized respectively. The mechanism for the morphology evolution was discussed. The photocatalytic performance of the TiO_2 microspheres with different morphologies for water splitting was investigated. It was found that the microspheres decorated with nanorods exhibited the best performance due to the coexistence of anatase and rutile phases.

Key words　self-assembly, sol-gel, nanostructures, template-free synthesis, solvothermal reaction

0　引言

由于二氧化钛具有独特、优异的光电以及催化性能，关于二氧化钛材料方面的研究工作一直备受关注[1-6]。以往研究工作表明，形貌和晶体结构对于二氧化钛性能起到至关重要的影响[7,8]。由纳米结构构成的微米尺度二氧化钛材料同时具备纳米与微米尺寸的优势，因而近年来针对多层次结构二氧化钛材料的研究日益增多[8,9]。模板法已被成功应用于多层次结构二氧化钛合成[10-12]。但是模板法需要繁琐的后处理步骤除去模板剂，该过程往往会造成结构坍塌[13]。因此，近年来陆续出现了关于无模板法合成二氧化钛的研究工作[13-18]。但是现有无模板方法所合成的二氧化钛形貌种类较为局限，并且通常需要精细调控合成条件[13,14,17]。此外，部分文献报道研究工作中仍然用到乙二醇、油酸等小分子表

*国家自然科学基金(51103172)

程婷：女，1989年生，硕士生，主要研究方向为高分子无机纳米杂化材料　E-mail：chengting@nimte.ac.cn　程亚军：通讯作者，1977年生，副研究员，主要研究方向为高分子无机纳米杂化材料　E-mail：chengyj@nimte.ac.cn

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

面活性剂[14,16,17]。严格意义而言,这些工作并不能被称为无模板法。

本工作报道一种新颖的多层次结构二氧化钛无模板合成方法。该方法采用 1,4-二氧六环作为溶剂热反应介质,通过调控二氧化钛前驱体(四异丙醇钛、TTIP)和催化剂(浓盐酸)的物质的量比,可控制备不同形貌多层次结构二氧化钛。随着 TTIP/HCl 物质的量比不断提高,分别形成纳米颗粒组成的二氧化钛微球、纳米棒修饰二氧化钛微球、纳米棒二氧化钛花菜结构,以及纳米棒二氧化钛海胆结构。在此基础上,本工作初步探讨了二氧化钛形貌演变机理。同时,研究了不同结构二氧化钛光催化产氢性能,并对其结构-性能关联性进行了初步讨论。

1 实验

1.1 实验原料

分析纯 1,4-二氧六环和浓盐酸(37%,体积分数)从国药购买。分析纯四异丙醇钛从 Alfa Aesar 公司购买。上述药品均未经后续进一步提纯处理。

1.2 样品制备

具体样品制备步骤如下:将四异丙醇钛(0.2~3.2 g)和浓盐酸(0~1.6 g)先后加入 10 g 1,4-二氧六环溶剂中,室温搅拌约 10 min,随后将装有溶液的聚四氟乙烯内衬转移到不锈钢高压水热釜中,在 110 ℃溶剂热 4 h,反应结束后自然冷却到室温。所得到的反应产物在离心、洗涤之后,置于真空烘箱中 80 ℃干燥过夜。所得到的干燥粉末在马弗炉中、空气气氛下进行煅烧处理。升温速率为 5 ℃/min(从室温升温到 500 ℃),煅烧时间为 3 h。煅烧完成并冷却至室温之后,将样品取出进行后续结构及性能表征。

1.3 结构与形貌表征

采用场发射电子扫描显微镜(日立 S4800,4 kV)以及透射电镜(FEI Tecnai F20,美国,俄勒冈,200 kV)对二氧化钛形貌进行系统表征。采用粉末衍射(Bruker AXS D8 Advance,λ=1.541 Å,2.2 kW,2θ 范围为 5~90°)以及选区电子衍射对二氧化钛晶体结构进行表征。二氧化钛粉末比表面积采用氮气吸附-脱附实验进行表征(77.3 K,ASAP 2020M)。具体过程为:首先将约 200 mg 的干燥样品加载到玻璃分析管中,然后将玻璃管固定在脱气端口,随后进行加热和抽真空过程。以 10 K/min 的速率从室温上升到 90 ℃,并保持 30 min,随后,继续升温到 200 ℃并保持 8 h,直到除气率小于 5 μm Hg。样品在氮气气氛下转移到分析端口。氮气吸附-脱附等温线是在 77.3 K 条件下,相对压力的范围设置为 0~1.0 测得。相应比表面积在相对压力 0.05~0.20 范围内计算获得。

1.4 性能测试

全光谱光催化产氢催化性能测试按以下步骤进行。首先将 50 mg 二氧化钛粉末超声分散到 120 mL 25%(体积分数)的甲醇水溶液中,然后将待测样品置于关闭循环气体的系统中(Perfect Light Company Labsolar-Ⅲ(AG)),紫外-可见光由 300 W 的氙灯(Perfect Light Company Solaredge 700)产生。反应生成的氢气通过在线气相色谱仪(GC-2014C, Shimadzu)检测。

2 结果与讨论

2.1 浓盐酸浓度对二氧化钛形貌的影响

图 1 为不同盐酸浓度条件下,所合成的多层次结构二氧化钛扫描电镜形貌图。在 2%(质量分数)浓盐酸条件下,产物为由平均直径约为 22 nm 的纳米颗粒组成的二氧化钛微球,该微球的平均直径约为 1.4 μm(见图 1(a))。此外,研究结果显示在无浓盐酸条件下也得到类似的二氧化钛微球。这说明多层次二氧化钛微球是由二氧化钛纳米凝胶粒子在溶剂热条件下自发组装而成,与反应中是否存在浓盐酸无关。随着体系中浓盐酸浓度提升至 5%(质量分数),微球表面出现二氧化钛纳米棒,从而形成纳米棒修饰二氧化钛微球结构(见图 1(b))。当浓盐酸浓度增加到 10%(质量分数)时,微球彻底转变为纳米棒花菜结构,其平均直径约为 4.0 μm。更高倍率下 SEM 图(见图 1(c))显示棒簇上的纳米棒呈现垂直排布状态,平均直径约为 38 nm。通过进一步提高浓盐酸浓度(16%(质量分数)),进一步形成纳米棒海胆结构(见图1(d))。图 1(d)中高倍率 SEM 插图显示随着浓盐酸浓度提高,纳米棒精细结构也逐渐发生变化。在 10%(质量分数)浓盐酸条件下,纳米棒为方形棱柱状,而当盐酸浓度增加为 16%(质量分数)时,纳米棒从方形棱柱转变为叶片状棱柱。此外,纳米棒堆积方式也发生了改变。在 10%(质量分数)浓盐酸浓度下,花菜结构由均匀排列的纳米棒堆积而成,这种堆积结构随着盐酸浓度提高(16%(质量分数))转变成了射线状排列海胆结构。堆积方式改变是由于纳米棒自身的结构变化所导致。方形棱柱结构的纳米棒易于堆积(见图 1(c)),从而形成花菜结构;而叶片状棱柱纳米棒则堆积难度较大,难以形成均匀排列结构,故而转变为放射状海胆结构(见图 1(d))。

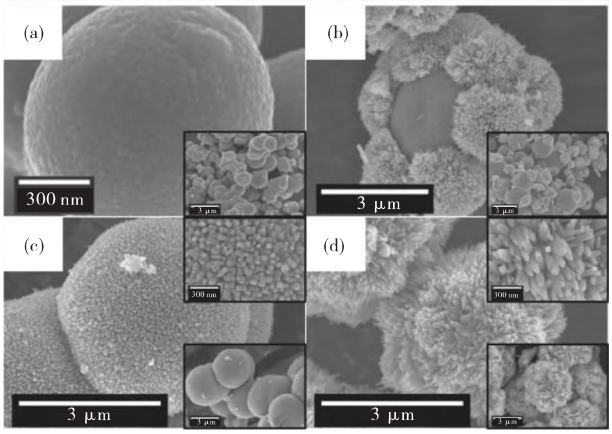

图 1 不同浓盐酸浓度下多层次二氧化钛扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of the hierarchical TiO_2 architectures synthesized with different mass concentrations of concentrated HCl

图 2 为各不同二氧化钛结构透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)形貌图。图 2(a)中插图进一步

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

证实扫描电镜中所观察到的纳米颗粒组成的二氧化钛微球。图 2(b)—(c)插图显示纳米棒修饰微球形貌。图 2(d)插图则为纳米棒状二氧化钛组成的花菜结构微球概貌，但是其内部精细结构难以通过 TEM 观察。图 2(e)显示纳米棒海胆结构二氧化钛形貌，同时进一步证实叶片状纳米棒结构。此外图 2(d)和图 2(e)还分别显示了两种纳米棒的不同堆积形式。高分辨透射电镜证明纳米粒子构成的微球为(101)晶面的锐钛矿相(见图 2(a))。图 2(b)和图 2(c)则显示纳米棒修饰微球同时存在金红石和锐钛矿两种晶相。纳米棒花菜结构和纳米棒海胆结构则只存在金红石相(见图 2(d)和图 2(e))。选区电子衍射(SAED)数据与 HRTEM 相一致，而且与粉末衍射数据相吻合。粉末 XRD 数据表明纳米粒子构筑二氧化钛微球为锐钛矿纯相(见图 3(a))。而纳米棒修饰微球则同时存在锐钛矿和金红石两种晶相(见图 3(b))。通过对照两者 XRD 数据，可以推测纳米棒为金红石晶相。最后，粉末衍射数据表明纳米棒花菜结构(见图 3(c))以及纳米棒海胆结构(见图 3(d))均为金红石纯相。这些数据进一步证实纳米棒修饰二氧化钛微球样品中金红石相来源于纳米棒。

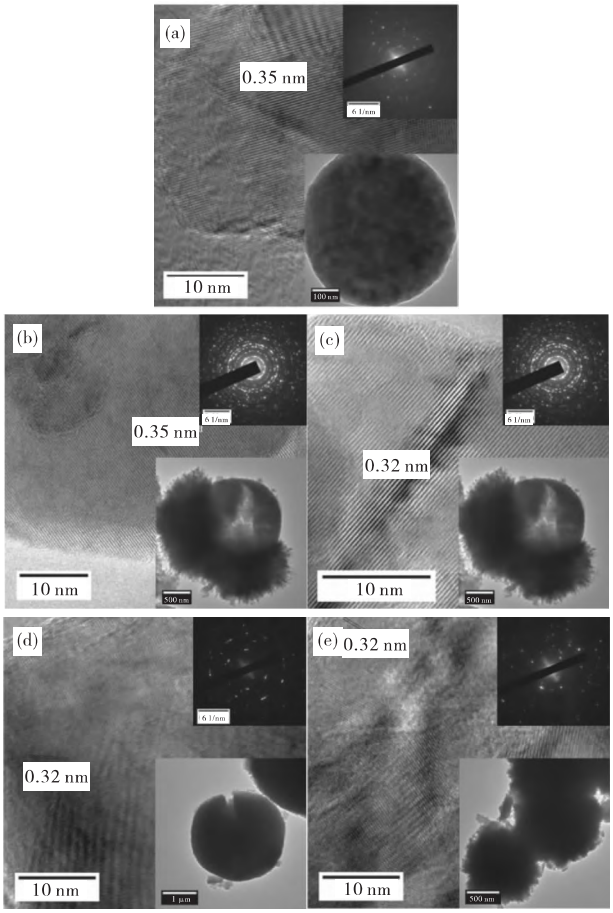

图 2　不同形貌多层次结构二氧化钛高分辨透射电镜、透射电镜图(右下角插图)

Fig. 2　HRTEM and TEM (bottom right inset of each image) images of the different hierarchical TiO_2 architectures

2.2　TTIP 质量分数对二氧化钛形貌的影响

图 4 显示 TTIP 质量分数对二氧化钛微球结构的影响(溶剂热温度：110 ℃，浓盐酸浓度：10%(质量分数))。在 2%(质量分数)TTIP 条件下，形成二氧化钛纳米棒海胆结构，并且单个纳米棒为叶片结构(见图 4(a))。海胆结构平均尺寸为 4.6 μm，而单个纳米棒平均直径约为 38 nm。当 TTIP 浓度提高到 8%(质量分数)时，海胆结构转变为花菜结构，并且纳米棒结构从叶片转变为方形棱柱(见图 4(b))。当 TTIP 浓度进一步升高至 16%(质量分数)时，出现了纳米棒修饰二氧化钛微球结构(见图 4(c))。最后，在 32%(质量分数)TTIP 浓度条件下，形成了由二氧化钛纳米粒子紧密堆积而成的微球(见图 4(d))。综上所述，二氧化钛微球形貌随着 TTIP 浓度升高展现出与浓盐酸浓度变化相反的形貌演变趋势。然而，若考虑以浓盐酸与 TTIP 的质量比(物质的量比)为变化参数，可以发现改变浓盐酸或者 TTIP 浓度，二氧化钛微球形貌均具有类似变化趋势。当浓盐酸与 TTIP 的质量比分别为 5/16 或 1/4(甚至为 0/1)、5/8、5/4 以及 2/1 时，也就是说两者物质的量比为 0.7 或 0.9、1.8、3.6 以及 5.7 时，二氧化钛微球的形貌随着两者比例的升高依次形成纳米颗粒组成的二氧化钛微球、纳米棒修饰二氧化钛微球、纳米棒花菜结构以及纳米棒海胆结构。

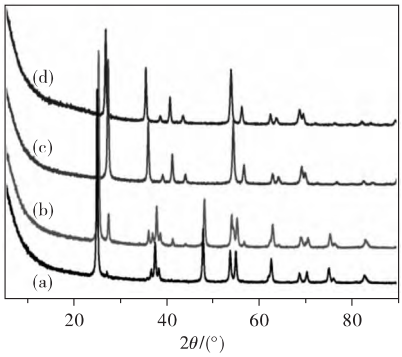

图 3　不同形貌二氧化钛微球粉末衍射图

Fig. 3　XRD patterns of the hierarchical TiO_2 architectures with different morphologies

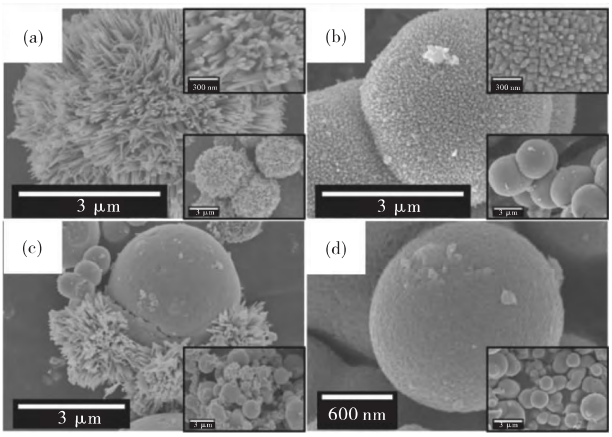

图 4　不同 TTIP 质量浓度下多层次结构二氧化钛微球扫描电镜图

Fig. 4　SEM images of the hierarchical TiO_2 architectures synthesized with different mass concentrations of TTIP

上述实验结果表明浓盐酸与 TTIP 物质的量比对二氧

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

化钛微球的形貌转变起到关键作用。TTIP 通过溶胶-凝胶反应过程首先形成 TiO_6 八面体，TiO_6 八面体通过不同的连接方式形成二氧化钛晶核，并进一步生长成为纳米结构。在溶胶-凝胶过程中，浓盐酸一方面作为催化剂，能够控制 TTIP 水解-缩合过程。因此，通过改变浓盐酸浓度可以对二氧化钛溶胶-凝胶反应动力学过程进行调控[17]。在较低 HCl/TTIP 物质的量比条件下，TTIP 水解速度比较快，过量羟基会使 TiO_6 八面体倾向于形成共边连接，从而生成锐钛矿相[14]。然而，随着盐酸量逐渐增加，HCl/TTIP 物质的量比逐渐升高时，TiO_6 八面体连接方式发生改变，从锐钛矿逐渐转变成金红石相。同时，浓盐酸中的氯离子能够被选择性吸附在二氧化钛晶核的(110)晶面，影响二氧化钛晶核生长，导致二氧化钛纳米粒子沿着(001)晶面发生各向异性生长，从而形成纳米棒结构[14]。因此，当 HCl/TTIP 物质的量比逐渐升高时，更加有利于生成二氧化钛纳米棒结构。从本研究工作可知，浓盐酸与 TTIP 的物质的量比主导了二氧化钛晶相和形貌演变。当浓盐酸/TTIP 物质的量比小于 1 时，倾向于生成纳米粒子构筑锐钛矿相微球。而当两者物质的量比在 1.78 左右时，体系处于过渡状态，不仅生成锐钛矿相微球，而且产生金红石相纳米棒。随着 HCl/TTIP 物质的量比提高至 3.0 或 5.0 时，二氧化钛完全转变成金红石相，并且形貌完全转变为纳米棒。

2.3 不同形貌二氧化钛光催化产氢性能研究

图 5 显示不同多层次结构二氧化钛微球光催化产氢性能。

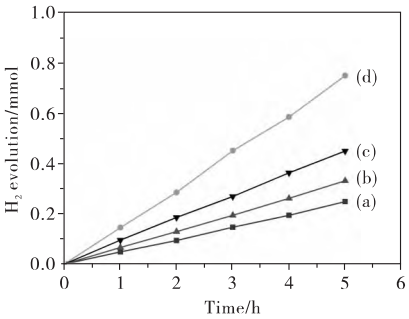

图 5 不同形貌多层次结构二氧化钛微球光催化产氢性能图

Fig. 5 Photo catalytic hydrogen conversion performance of the hierarchical TiO_2 architectures under full spectrum light

全光谱光照 5 h 后，纳米粒子构成的微球产氢 0.25 mmol(见图 5(a))，纳米棒修饰微球产氢 0.75 mmol(见图 5(d))，纳米棒花菜结构产氢 0.33 mmol(见图 5(b))，纳米棒海胆结构产氢0.45 mmol(见图 5(c))。由此可见，纳米棒修饰二氧化钛微球具有最优越的催化产氢性能。纳米棒修饰微球同时存在锐钛矿和金红石相，因而有利于形成具有较高光催化活性的金红石/锐钛矿异质结结构；同时，纳米棒修饰微球具有最高的比表面积(15.0 m^2/g)。这些因素对于其光催化性能均有促进作用[19]。相比之下，纳米颗粒组成的微球具有最小的比表面积(1.5 m^2/g)，因而其光催化性能不佳。此外，对于纳米棒组成的花菜结构和海胆结构而言，其光催化性能介于前两者之间。花菜结构和海胆结构均为纯金红石相，相比于纳米棒修饰微球缺少异质结结构；而与锐钛矿相相比，金红石相催化性能较弱；此外，其比表面积相比纳米棒修饰微球也较低。综合以上因素，纳米棒花菜结构以及海胆结构的光催化性能不如纳米棒修饰微球优越。但是与纳米颗粒组成的微球结构相比，纳米棒结构的比表面积更大(花菜结构：8.9 m^2/g，海胆结构：7.6 m^2/g)，因而纳米棒花菜结构和海胆结构在光催化性能方面优于二氧化钛纳米粒子构成的微球。

3 结论

(1)以 1,4-二氧六环为溶剂，采用无模板溶剂热法合成了多层次结构二氧化钛微球。当浓盐酸与 TTIP 的物质的量比分别为 0(或 0.7 或 0.9)、1.8、3.6 与 5.7 时，二氧化钛微球结构依次为纳米颗粒组成的二氧化钛微球、纳米棒修饰二氧化钛微球、纳米棒花菜结构，以及纳米棒海胆结构。并且二氧化钛晶形从锐钛矿相逐渐转变为金红石相。

(2)形貌以及晶形变化是由于在不同 HCl/TTIP 物质的量比条件下，TTIP 水解速率不同以及浓盐酸氯离子在二氧化钛纳米晶体不同晶面吸附行为造成。

(3)在 4 种不同结构二氧化钛微球中，纳米棒修饰二氧化钛微球具有最佳的光催化产氢性能。5 h 全光谱光照条件下，50 mg 二氧化钛微球产氢量达 0.75 mmol。

(4)相比其它多层次结构二氧化钛微球，纳米棒修饰二氧化钛微球良好的光催化产氢性能与其存在锐钛矿、金红石异质结结构，以及最大的比表面积相关。

参考文献

1 Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 9487

2 Bai J, Zhou B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 10131

3 Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, et al. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 10095

4 Wang L, Chen Y, Zhao H, et al. Advances in nonmetal-doped titanium dioxide photocatalysts [J]. Mater Rev: Rev, 2015, 29(1): 147 (in Chinese)
王丽，陈永，赵辉，等. 非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报：综述篇，2015，29(1)：147

5 Han C H, Li Z Y, Shen J Y. Photocatalytic degradation of the reactive brilliant red and its mechanism over Nano-sized TiO_2-Cu_2O under visible irradiation [J]. Mater Rev: Res, 2014, 28(7): 4 (in Chinese)
韩承辉，李智渝，沈俭一. 纳米可见光催化降解火星艳红及其机理研究 [J] 材料导报：研究篇，2014，28(7)：4

6 Zhang Q F, Uchaker E, Candelaria S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(7): 3127

7 Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, et al. Nanoparticulate TiO_2(B): An anode for lithium-ion batteries [J]. Angew Chem-Int Ed, 2012, 51(9): 2164

8 Ren Y, Ma Z, Bruce P G. Ordered mesoporous metal oxides: Syn-

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

thesis and applications [J]. Chem Soc Rev,2012,41(14):4909

9 Lan T B, Liu Y B, Dou J, et al. Hierarchically porous TiO_2 microspheres as a high performance anode for lithium-ion batteries [J]. J Mater Chem A,2014,2(4):1102

10 Li W, Wu Z X, Wang J X, et al. A perspective on mesoporous TiO_2 materials [J]. Chem Mater,2014,26(1):287

11 Chen D H, Huang F Z, Cheng Y B, et al. Mesoporous anatase TiO_2 beads with high surface areas and controllable pore sizes: A superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. Adv Mater,2009,21(21):2206

12 Cheng Y J, Gutmann J S. Morphology phase diagram of ultrathin anatase TiO_2 films templated by a single PS-b-PEO block copolymer [J]. J Am Chem Soc,2006,128(14):4658

13 Wu D, Zhu F, Li J, et al. Monodisperse TiO_2 hierarchical hollow spheres assembled by nanospindles for dye-sensitized solar cells [J]. J Mater Chem,2012,22(23):11665

14 Sarkar D, Ghosh C K, Chattopadhyay K K. Morphology control of rutile TiO_2 hierarchical architectures and their excellent field emission properties [J]. Crystengcomm,2012,14(8):2683

15 Liao J Y, Lei B X, Kuang D B, et al. Tri-functional hierarchical TiO_2 spheres consisting of anatase nanorods and nanoparticles for high efficiency dye-sensitized solar cells [J]. Energy Environ Sci, 2011,4(10):4079

16 Rui Y, Li Y, Zhang Q, et al. Size-tunable TiO_2 nanorod microspheres synthesised via a one-pot solvothermal method and used as the scattering layer for dye-sensitized solar cells [J]. Nanoscale, 2013,5(24):12574

17 Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures [J]. J Am Chem Soc,201,133(48):19314

18 Xu F, Wu Y, Zhang X Y, et al. Controllable synthesis of rutile TiO_2 nanorod array, nanoflowers and microspheres directly on fluorine-doped tin oxide for dye-sensitised solar cells [J]. Micro Nano Lett,2012,7(8):826

19 Wang Y, Wang Q, Zhan X, et al. Visible light driven type Ⅱ heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review [J]. Nanoscale,2013,5(18):8326

（责任编辑　杨　霞）

欢迎订阅

《纳米与新材料专辑》系列特刊

为了推动我国材料科学与技术的发展，《材料导报》自2003年编辑出版《纳米与新材料专辑》系列特刊以来，得到各方面的好评。《纳米与新材料专辑》是在《材料导报》跟踪新材料发展的重点课题的基础上，对一些热门课题更加深入报道，内容涉及各种纳米材料及新材料的研究、产业化进展评述；研究成果、论文报道;应用市场分析;相关企业介绍等，反映了国内相关领域的最新研究成果。《纳米与新材料专辑》系列特刊每年5月和11月定期出版。

《纳米与新材料专辑》内容丰富、收录文章均为首次见刊的最新论文，反映了国内相关领域的最新研究成果。《纳米与新材料专辑》定价:100元/册，港、澳、台地区订户每册加收邮寄费15元。欢迎订户直接向《材料导报》编辑部订购。

订阅册数

订阅每册100元（港、澳、台地区订户每册加收邮寄费15元），共＿＿＿＿＿＿份，合计＿＿＿＿元

汇款方式　□邮局汇款＿＿＿＿＿＿　□银行汇款＿＿＿＿＿＿　□汇款日期＿＿＿＿＿＿

付款咨讯

邮局付款及通讯地址

地址: 重庆市渝北区洪湖西路18号材料导报社　邮编: 401121

电话/传真: (023)63505701　联系人:李　莉

Email: mat-rev@126.com　mat-rev@163.com

银行汇款

开户银行: 重庆银行七星岗支行

户名: 重庆天旭科技信息有限公司

帐号: 150101040006888

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net