脱硝催化剂载体二氧化钛的制备与表征

李化全1,2,邱贵宝1*,吕学伟1

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 山东东佳集团股份有限公司, 山东 淄博 255200)

摘 要:以硫酸法钛白粉生产的偏钛酸为原料,经过氨水中和,活性元素复合、煅烧、粉碎等工艺过程,制备了脱硝催化剂载体二氧化钛。利用粒度分布、XRD、SEM等测试手段对粉体的晶型结构、形貌等进行表征。结果表明制备的脱硝催化剂载体二氧化钛为锐钛型,粒度分布均匀,颗粒形貌较好;随着煅烧温度的升高,制备的脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90、SA100、SA200 的衍射峰的强度都远低于纯锐钛型钛白粉样品 BA01-01 的衍射峰,结晶尺寸在 100~200 nm,活性较好。

关键词:脱硝催化剂;二氧化钛;偏钛酸;晶型;结晶尺寸

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.005

中图分类号:TF823,TQ426

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)03-0026-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

Preparation and characterization of titanium dioxide as catalyst support for denitration

Li Huaquan^{1, 2}, Qiu Guibao^{1*}, Lv Xuewei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Shandong Dongjia Group Co., Ltd., Zibo 255200, Shandong, China)

Abstract: The specific titanium dioxide, a catalyst carrier for denitration, was prepared from metatitanic acid in the process of sulfuric acid titanium dioxide production, via ammonia neutralization, active element complexing, calcination and pulverization. The crystal structure and morphology of the powders were characterized by means of particle size distribution, XRD and SEM. The results show that the as-prepared titanium dioxide for denitration catalyst support is anatase type with uniform particle size distribution and good particle morphology. With the increase of calcination temperature, the diffraction peaks of the as-prepared denitration catalyst support TiO₂ SA90, SA100 and SA200 are much lower than those of pure anatase titanium dioxide sample BA01-01. The crystal size is in the range of 100-200 nm, and the activity is good.

Key words: denitration catalyst, titanium dioxide, metantitanic acid, crystal type, crystal size

0 引言

二氧化钛俗称钛白粉,是迄今为止最为重要的 白色颜料。因为其具有优异且独特的物理化学性质 和光学性能,成为全球第三大无机化学品,广泛应用在涂料、塑料、造纸等领域。二氧化钛还是一种重要的功能材料,主要应用在催化剂、电子陶瓷、污水处理、电子材料、电池材料等领域[1-4],是新材料领

收稿日期:2022-03-28

作者简介:李化全(1977—), 男, 山东淄博人, 在读博士研究生, 长期从事钛、钴及其盐类化合物、三元正极材料的制备与表征的产业化研究工作, E-mail: lihuaquan1229@163.com; "通讯作者: 邱贵宝, 博士, 教授, 主要从事高炉渣高温物理化学、多孔钛合金制备与表征, E-mail: qiuguibao@cqu.edu.cn。

域研究最为活跃的部分。二氧化钛有板钛矿型、锐钛矿型和金红石型三种不同的相存在,其中锐钛矿型和金红石型具有较高的活性,在脱硝催化剂载体应用领域得到广泛的关注和应用^[5-7],二氧化钛还具有高电阻、高介电常数和半导体特性,使其在催化剂领域有着广泛的应用价值和应用前景,具有重要的地位和特殊价值^[8-9]。

氮氧化合物(NO_x)是大气污染的主要有害物质 之一,主要来自化石能源,尤其是煤炭燃烧产生的烟 道气。选择性催化还原(Selective Catalytical Reduction,SCR)脱硝方法去除氮氧化合物技术是目前应 用最广的烟气脱硝技术[10-13]。催化剂是 SCR 技术 的核心,催化剂的性能直接影响到氮氧化合物的脱 除效率[14]。催化剂主要由活性组分、助催化剂、载 体等组成,在 SCR 催化剂中载体二氧化钛占到整个 催化剂总质量的 80%~90%^[15], 所以载体 TiO₂ 的性 质对催化剂性能影响显著,以TiO。为载体的脱硝催 化剂是目前脱硝行业的主要研究内容和应用方向[16], 溶胶-凝胶法是目前研究的重点和热点[17-19],但是, 目前的工业化生产还是不够理想,与国外相比有着 较大的差距。脱硝催化剂载体二氧化钛国内外目前 还没有统一的质量标准和要求,国外产品基本要求 集中在: 硫酸根的总量(SO₄²⁻): 4.1%~8.0%、游离硫 酸根的含量(SO₄²⁻): 2.5%~5.5%、金红石含量小于 0.5%、晶粒度 11.0~20.0 nm、BET 比表面积 110~ $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、团聚粒径 d_{90} 小于 6.0 µm 等等。目前国 内生产的催化剂载体二氧化钛的硫酸根总量、游离 硫酸根的含量波动大,对催化剂的活性和中毒性影 响大;晶粒度、比表面积和粒度分布等与国外产品 相比较差距也较大,直接影响了脱硝催化剂的使用 寿命和使用效果,在实际应用中受到了限制。

笔者以某硫酸法钛白粉生产线的中间品偏钛酸为原料,通过氨水中和除杂、化学浸渍、低温焙烧、微粉化得到了满足工业需求的脱硝催化剂载体用二氧化钛,并使之产业化,形成了年产1万t规模的示范线,产线运行和产品质量满足脱硝催化剂的要求,制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的硫酸根的总量(SO₄²⁻)不大于5.23%(质量比)、游离硫酸根的含量(SO₄²⁻)小于3.5%(质量比)、金红石含量小于0.3%(质量比)、晶粒度13.0 nm 左右、BET 比表面积120 m²/g 左右、团聚粒径 d₉₀ 不大于5.2 μm,与国外目标产品接近。制备的载体二氧化钛系列产品出口到英国、德国等著名公司,得到国外同行的认可和

使用。同时该工艺过程原料易得,易于工业化,为脱硝催化剂载体二氧化钛的产业化提供了一种低成本制备的新途径。

1 试验部分

在万吨级示范线上,以硫酸法钛白生产工艺中 的二洗后偏钛酸作为原料,其总钛(以 TiO2 质量计) 浓度在 466 g/L, 铁含量(以 Fe₂O₃质量计)小于 0.005%。典型的工艺过程如下:取一定体积的偏钛 酸,加入一定量的去离子水,充分搅拌至均匀状态, 温度保持在30~50℃,均匀加入一定量的氨水,氨 水的量与最终产品控制的硫酸根关联。继续搅拌 30 min, 氨水浓度(以 NH,•H,O 质量计)控制在 10%~15%。然后过滤洗涤,洗涤水采用 50~70 ℃ 的去离子水,洗涤至滤水的 pH 在 7~8 时停止。之 后将样品置于回转窑内煅烧,煅烧采用3段式升温 和保温进行, 具体为: 室温匀速升温 30 min 至 150 ℃ 并保温 60 min, 再匀速升温 50 min 至 300 ℃ 并保 温 80 min, 而后匀速升温 60 min 至 400 ℃ 并保温 100 min。煅烧后的样品自然冷却到室温后,采用万 能超细粉碎磨研磨,即得脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90 产品。

脱硝催化剂载体二氧化钛 SA100 产品是在上述步骤的基础上,为提高催化剂载体的活性,加入氧化钨进行浸渍得到的样品。煅烧温度的最后阶段要求为匀速升温 60 min 至 500 ℃ 并保温 100 min。煅烧后的样品自然冷却到室温后,采用万能超细粉碎磨研磨,即得脱硝催化剂载体二氧化钛 SA100产品。

脱硝催化剂载体二氧化钛 SA200 是在上述步骤的基础上,为提高催化剂载体的强度,加入超细气相二氧化硅进行复合得到的样品。煅烧温度的最后阶段要求为匀速升温 60 min 至 550 ℃ 并保温100 min。煅烧后的样品自然冷却到室温后,采用万能超细粉碎磨研磨,即得脱硝催化剂载体二氧化钛SA200 产品。

采用 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical, X'Pert3 Powder)测定样品的晶体结构,并计算晶粒尺寸;采用粒度分布仪(英国 Marvern, Mastersizer2000)进行粒度测试;采用(德国 ZEISS, SIGMA 500/VP)进行颗粒形貌分析。并且按照国外客户提供的理化指标要求进行了对比测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是所制备的脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90 和锐钛型二氧化钛标准样品 BA01-01 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,所有的衍射峰 2θ 位于 25.5°、44.2°、45.4°、46.1°、54.2°、57.6°、58.2°、分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的(101)、(201)、(210)、(105)、(211)、(204)和(001)晶面。通过 XRD 谱未发现其他杂质的峰,说明制备的脱硝催化剂载体二氧化钛为锐钛矿型 TiO₂。锐钛矿型 TiO₂ 比金红石型和板钛型 TiO₂ 更具有催化活性^[20],因此制备的脱硝催化剂载体二氧化钛具有较高的催化活性。

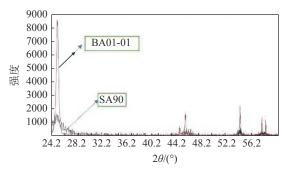


图 1 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的 XRD 谱 Fig. 1 XRD image of denitration catalyst support TiO₂ and anatase type TiO₂

2.2 晶粒尺寸

按照 Scherrer 公式计算了制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

式中, D 表示晶粒尺寸的大小, nm; K 表示 Scherrer 常数, 一般取值为 0.89; λ 表示 X 衍射光线的波长, 一般取值 0.154 056 nm; β 表示衍射峰半峰宽度, °, 计算过程转换为弧度, 即 β ÷ 180×3.14; θ 表示衍射角, °。

根据公式计算了制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的晶粒尺寸,如表1所示。

表 1 制备脱硝催化剂载体二氧化钛与标准锐钛型钛白粉 和金红石型钛白粉的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of denitration catalyst support TiO₂ and standard anatase TiO₂ and rutile nm

SA90	SA100	SA200	BA01-01	金红石型
107	171	150	494	521

由表 1 可以看出,制备的脱硝催化剂二氧化钛的晶粒尺寸小于常规锐钛型二氧化钛 BA01-01 标准样品的尺寸,晶粒尺寸小的二氧化钛提供了更多的可用的活性中心,能够产生更多的电子空穴^[21],脱硝催化剂的脱硝效果会更加显著。由于制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的煅烧温度(400~500℃)远低于标准锐钛型和金红石型钛白粉的煅烧温度(800~1100℃),所以其晶粒尺寸远低于标准锐钛型和金红石型钛白粉的晶粒尺寸,计算结果与理论吻合^[22]。由于制备的脱硝催化剂载体二氧化钛 SA200 引入了二氧化硅,对二氧化钛晶粒的成长起到了抑制作用,所以制备的脱硝催化剂载体二氧化钛 SA200 的晶粒尺寸小于 SA100。

2.3 晶型衍射峰强度分析

由图 2 可以看出, 脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90、SA100、SA200 与纯锐钛型钛白粉样品 BA01-01的 XRD 谱图一致, 只出现了锐钛型二氧 化钛的衍射峰。但脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90、 SA100、SA200 的衍射峰的强度都远低于纯锐钛型 钛白粉样品 BA01-01 的衍射峰,说明制备的脱硝催 化剂载体二氧化钛的晶粒尺寸较小,与计算的晶粒 尺寸相一致。脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90 的煅 烧温度高点在 400 ℃, 载体二氧化钛 SA100 的煅烧 温度高点在 500 ℃, 载体二氧化钛 SA200 的煅烧温 度高点在 550 ℃, 都远低于锐钛型钛白粉 BA01-01 样品的煅烧温度,锐钛型钛白粉 BA01-01 样品的煅 烧温度在1000 ℃ 左右, 所以脱硝催化剂载体二氧 化钛的煅烧温度 SA90<SA100<SA200<BA01-01, 衍射峰的强度也随着煅烧温度的提高而逐渐加强, 峰值更加尖锐。

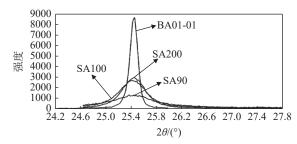


图 2 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的衍射峰强度 Fig. 2 XRD patterns of denitration catalyst support TiO₂ and anatase TiO₂

由于脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90、SA100、SA200 粉体的煅烧温度远远低于锐钛型钛白粉的煅烧温度,所以其衍射峰的强度低于锐钛型钛白粉,因

此赋予其大的催化活性,以满足脱硝催化剂载体二 氧化钛的要求。

2.4 载体的 SEM、TEM 分析

图 3 为制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的

SEM 形貌。由图 3 可以看出: SA90、SA200 颗粒形状均为近似球状, SA100 颗粒形貌近似椭圆棒状, 表面光滑平整。SA90 颗粒分布比较集中, SA100 和SA200 颗粒分布比较松散。

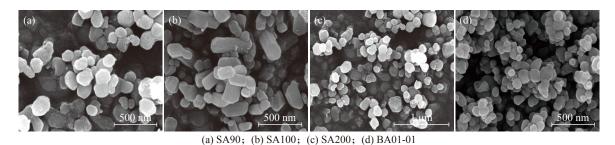


图 3 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的 SEM 形貌 Fig. 3 SEM images of denitration catalyst support TiO₂ and anatase TiO₂

图 4 为制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的TEM 形貌。由图 4 可以看出: SA90、SA100、SA200颗粒之间均有部分的黏连,因为这 3 种产品均含有一定量的硫酸根,所以黏度较大,测试时的分散性较差。SA90颗粒的晶化程度还是比较低的,因为SA90的煅烧温度较低。SA100和 SA200产品与

BA01-01 钛白粉的晶粒已经比较近似,是锐钛型的二氧化钛颗粒。由于 SA90 颗粒的含硫酸根的质量高,在脱硝催化剂的使用时耐硫性更好,产品的使用寿命更长。但是对设备的要求比较高,必须避免因为硫酸根的腐蚀引起的产品污染和杂质引入造成的使用性能降低。

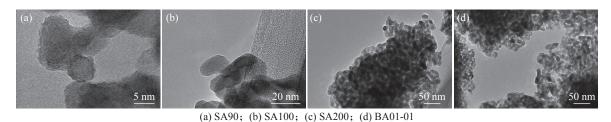


图 4 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的 TEM 形貌 Fig. 4 TEM images of denitration catalyst support TiO₂ and anatase TiO₂

2.5 粒度分析

图 5 和表 2显示了制备的脱硝催化剂载体二氧化钛的粒径分布及比表面积测定结果。由图 5 可以看出,脱硝催化剂载体二氧化钛 SA90 与锐钛型钛白粉标样 BA01-01 比较,粒径分布较窄,SA100、SA200 和 BA01-01 均含有部分大颗粒。由表 2 可以看出,脱硝催化剂载体二氧化钛产品 SA90、SA100、SA200 具有高的比表面积,其催化活性比锐钛型钛白粉 BA01-01 要高得多^[23]。随着煅烧强度的增加和其他离子的加入,脱硝催化剂载体二氧化钛的比表面积逐步增加,细颗粒增加。

SA100 和 SA200 的颗粒中位粒径远小于 SA90 的颗粒中位粒径,说明添加氧化钨和氧化硅起到了细化晶粒的作用。由粒度分布可以看出 SA100、

SA200 和 BA01-01 均含有部分大颗粒,主要是因为部分颗粒发生了团聚,形成了大颗粒团聚体,这就需要在后续生产实践中研究大颗粒团聚体的解聚。

2.6 载体二氧化钛物理化学指标性能分析

为了综合评价脱硝催化剂载体二氧化钛系列产品的指标性能,将制备的脱硝催化剂载体二氧化钛SA90、SA100、SA200 与国外目标产品 MC 系列进行比较,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,制备的脱硝催化剂载体二氧化钛系列产品的的硫酸根的总量(SO₄²⁻)、游离硫酸根的含量(SO₄²⁻)、金红石含量、晶粒度等理化指标与国外目标产品 MC 系列的指标接近,部分载体二氧化钛系列产品出口到英国、德国等著名公司,得到国外同行的认可和肯定,证明该系列产品满足脱硝催化剂载体行业的使用要求。

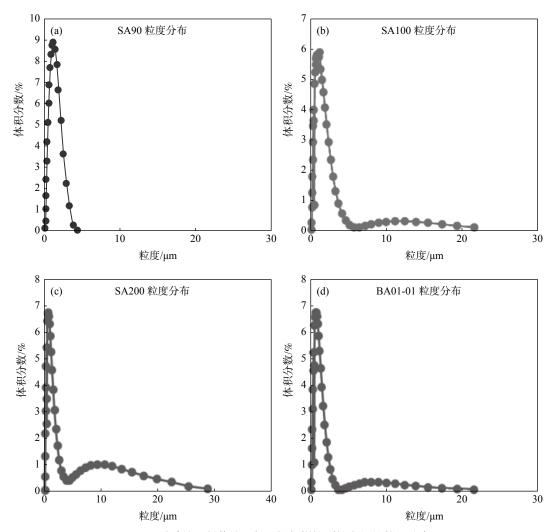


图 5 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of denitration catalyst support TiO₂ and anatase TiO₂

表 2 脱硝催化剂载体二氧化钛与锐钛型钛白粉的 BET 与粒度分布 Table 2 BET and particle size distribution of denitration catalyst support TiO_2 and anatase TiO_2

样品	$BET/(m^2 \cdot g^{-1})$	$D_{10}/\mu\mathrm{m}$	$D_{50}/\mu\mathrm{m}$	$D_{90}/\mu\mathrm{m}$
SA90	107.00	0.461	1.049	2.087
SA100	107.92	0.383	0.93	2.360
SA200	108.46	0.359	0.822	4.218
BA01-01	9.25	0.351	0.750	1.719

表 3 本研究制备的脱硝催化剂载体二氧化钛与国外产品的理化性能比较

Table 3 Physical and chemical properties comparison between the as-prepared denitration catalyst support TiO₂ and some foreign products

样品	水分/%	游离(SO ₄ ²⁻)/%	总(SO ₄ ²⁻)/%	TiO ₂ /%	R/%	晶粒度/nm
SA90	4.1	3.51	5.13	91.3	0.11	12.1
MC-9	4.0	3.55	5.20	91.0	0.20	13.0
SA100	1.17	3.03	4.45	92.6	0.22	11.2
MC-9-L	1.35	3.00	4.50	92.0	0.30	12.0
SA200	0.4	2.79	3.52	95.3	0.26	9.2
MC-5	0.5	2.80	3.50	95.5	0.30	11.0

3 结论

1)通过利用硫酸法钛白粉产线的中间产品偏钛酸作为基础原料,经过水洗、除杂,氨水中和,活性元素复合、超细微粉等工艺过程制备的了脱硝催化剂载体二氧化钛系列产品 SA90、SA100、SA200,产品具有较小的晶粒尺寸,均匀的粒径分布,颗粒近似球形,表面光滑,具有更大的比表面积,从而比普通的锐钛型钛白粉具有更高的催化活性。

2)产品质量满足脱硝催化剂的要求。制备的脱硝催化剂载体二氧化钛系列产品的的硫酸根的总量 (SO_4^{2-}) 不大于 5.23% (质量比)、游离硫酸根的含量 (SO_4^{2-}) 小于 3.51% (质量比)、金红石含量小于 0.3% (质量比)、晶粒度在 13~nm 左右、BET 比表面积 $120~\text{m}^2/\text{g}$ 左右、团聚粒径不大于 $d_{90}5.2~\mu\text{m}$,与国外

产品接近,载体二氧化钛系列产品出口到英国、德国等著名公司,得到国外同行的认可。

3)该工艺过程简单,原料易得,易于工业化,通过精确控制,可以根据用户要求制备满足要求的多尺度、多规格的脱硝催化剂载体二氧化钛,为脱硝催化剂载体二氧化钛的产业化提供了一种低成本制备的新途径。

4)由于脱硝催化剂载体二氧化钛需要保持一定量的硫酸根,造成产品产生二次团聚和部分性能发生改变,使得产品的应用性能下降。如何改进提高产品的分散性减少二次团聚和提高产品流动性,促进应用性能提升是下一步努力的方向。同时由于较高硫酸根的存在,对产线设备材质和设备工矿环境提出了更高要求,如何避免因为腐蚀而污染产品也是精准控制的未来课题。

参考文献

- [1] Zhu Xiaodong, Song Huijin, Wang Mingkun, *et al.* Preparation and characterization of anatase Nd-doped TiO₂ with high thermal stability[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(8): 2147–2151. (朱晓东, 宋慧瑾, 王明坤, 等. 高热稳定性锐钛矿型Nb掺杂纳米TiO₂的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(8): 2147–2151.)
- [2] Buxbaum G, Pfaff G. Industrial inorganic pigments[M]. WILEY-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [3] Jalava J P. The use of an exact light-scattering theory for spheroidal TiO₂ pigment partricles[J]. Part & Particle Systems Characterization, 2006, 23(2): 159–164.
- [4] Wang Y, Li J, Wang L, *et al.* Preparation of rutiletitanium dioxide white pigment via doping and calcination of metatitanate acid obtained by the NaOH molten salt method[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(16): 7693–7696.
- [5] Ansari Sajid Ali, Khan Mohammad Mansoob, Ansari Mohd Omaish, *et al.* Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO₂ nanocomposite[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141: 162–170.
- [6] Ganesan Srividhya, Muruganandham Abinaya, Mounasamy Veena, *et al.* Highly selective dimethylamine sensing performance of TiO₂ thin films at room temperature[J]. Journal of Nanoscience and Naotechnology, 2020, 20(5): 3131–3139.
- [7] Cao Lingyun, Fei Xuening, Zhao Hongbin, *et al.* Preparation of phthalocyanine blue/rutile TiO₂ composite pigment with a ball milling method and study on its NIR reflectivity[J]. Dye and Pigments, 2020, 173: 107898.
- [8] Li Dandan, Yao Guangzhen, Liang Guiyan, *et al.* Preparation of Go/TiO₂ composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 104−110. (李丹丹, 姚广铮, 梁桂琰, 等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 104−110.)
- [9] Chong Mengnan, Jin Bo, Chow Christopher W K. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Research, 2010, 44(10): 2997–3027.
- [10] Wang Lina, Li Zhigang. The present situation and mechanisms of NO_x removal technology from flue gas[J]. Shandong Electric Power, 2010, 174(3): 62–65.
 (王丽娜, 李治钢. 烟气脱氮技术机理及研究现状[J]. 山东电力技术, 2010, 174(3): 62–65.)
- [11] Hu Y H, Griffiths K, Norton P R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years[J]. Surface Science, 2009, 603(10-12): 1740-1750.
- [12] Lisi L, Lasorella G, Malloggi S, et al. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR

- catalysts[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2004, 50(4): 251-258.
- [13] Gu Min, Yang Jia, Du Yungui. Effect of titanium dioxide support on the properties for selective catalytic reduction de-NOx catalyst[J]. Guangzhou Chemistry, 2012, 37(4): 49–54. (辜敏, 杨佳, 杜云贵. 钛白粉载体对选择催化还原脱硝催化剂性能的影响[J]. 广州化学, 2012, 37(4): 49–54.)
- [14] Zhou Tao, Liu Shaoguang, Tang Mingzao, *et al.* Research progress on selective catalytic reduction de-NO_x catalysts[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(2): 317–324. (周涛, 刘少光, 唐名早, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 317–324.)
- [15] Sun Congli. The preparation of nanometer titanium dioxide used for denitration catalyst supportor with uniform particle size[D]. Shengyang: Northeast Normal University, 2015.

 (孙从丽. 粒径均匀的脱硝催化剂载体纳米二氧化钛的制备[D]. 沈阳: 东北师范大学, 2015.)
- [16] Chang Hong, Wang Jinggang. Application of nanocrystalline titania in environmental protection field[J]. Mining & Metallurgy, 2002, 11(4): 73–76.
 (常虹, 王京刚. 纳米二氧化钛在环保领域中的应用[J]. 矿治, 2002, 11(4): 73–76.)
- [17] Chao S, Petrovsky V, Dogan F. Effects of calcination on the microstructure and dielectric properpties of titanium dioxide ceramics[J]. J. Mater. Sci., 2010, (45): 6685–6693.
- [18] Alam M J, Cameron D C. Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2002, 2592: 137–145.
- [19] Ren Jian, Li Guangzhao, Han Rui, *et al.* In-situ preparation of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites by sol-gel method and their photocatalytic properties[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 7: 7185–7190.
- [20] Yang L X, Luo S L, Liu S H, *et al.* Graphitized carbon nanotubes formed in TiO₂ nanotube arrays: A novel functional material with tube-in-tube nanostructure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 8939–8943.
- [21] Kim D S, Kwak S Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity[J]. Appl. Gatal. Gen., 2007, 323; 110–118.
- [22] You Jia, Jiang Huan, Han Yanlin, *et al.* Study on preparation of CdS/TiO₂ compositeby microemulsion and its photocatalytic properties[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(1): 24–31.

 (尤佳, 江环, 韩炎霖, 等. 微乳液法制备CdS/TiO₂复合材料及光催化性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(1): 24–31.)
- [23] Andronic L, Duta A. TiO₂ thin films for dyes photodegradation[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 6294–6297.

编辑 杨冬梅

攀钢成功开发出钛合金化新型耐磨钢 填补国内生产高钛钢技术空白

(2022年6月14日消息),为发挥钛元素在钢中高强高韧、耐蚀耐磨的特性,开拓和延伸后端高价值应用,攀钢协同北京钢研总院、重庆大学、东北大学等科研院校成功开发出了钛合金化新型耐磨钢,开辟了钛资源应用的新场景。同时,形成"资源一产品一产业"一体化的完整产业链,形成了钛合金化耐磨钢绿色低成本制备技术,填补了国内运用"连铸—热连轧"技术生产高钛钢的空白。

据悉,项目组通过实验室基础理论研究、工业试验制备、产业规模化应用相结合的研发模式,逐步突破了困扰高钛钢连铸生产存在的多项关键技术难题,研究开发出含钛耐磨钢的"连铸——热连轧"制备流程。与传统流程相比,这种流程生产的钛合金化耐磨钢具有生产效率高、成材率高、生产成本低、产品使用范围广的优点。

值得一提的是,项目研究的技术还可以在各类高钛钢生产中推广应用,为企业进一步构建开发高性能低成本含钛高新材料产品及实现低成本、高效率、规模化制备与应用提供了重要的工艺、技术平台,也为促进攀西钒钛产业链高价值深度延伸和可持续发展、提升我国高钛钢生产整体水平及高端产品自给率提供了有力的技术支撑。