

引文格式:王青鸿,吴越,杜肖阳,等.聚丙烯酰胺调控工业钛液一步水解制备高比表面积偏钛酸[J].中国有色冶金,2026,55(1):8-16.

WANG Qinghong, WU Yue, DU Xiaoyang, et al. Preparation of metatitanic acid with high specific surface area by one-step hydrolysis of industrial titanyl sulfate solution regulated by polyacrylamide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 8-16.

聚丙烯酰胺调控工业钛液一步水解制备 高比表面积偏钛酸

王青鸿¹, 吴越¹, 杜肖阳¹, 马兰^{1,2}, 田从学^{1,2}

(1.攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2.钒钛关键战略材料四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘 要] 传统硫酸工艺水解所制的偏钛酸存在粒径分布宽、比表面积低、纯度不足等问题,难以满足其在电池材料、催化等领域的应用要求。本研究创新性地开发了一种分散剂调控的工业钛液一步水解制备偏钛酸工艺,采用单因素变量法系统考察分散剂聚丙烯酰胺(PAM)加量、搅拌速率和水解时间等参数对偏钛酸性能的影响,并通过实验结果与表征结果阐释偏钛酸粒度分布与比表面积的协同演变机制,得到以下主要结论。最佳水解工艺条件为 PAM 加量 0.9%、搅拌速率 420 r/min、水解时间 2.65 h,此条件下,产品偏钛酸平均比表面积达 262 m²/g,煅烧后 TiO₂ 平均纯度为 99.58%,平均粒度范围为 2.65 ~ 2.95 μm,优于食品级(GB 1886.341—2021)与纳米级(GB/T 19591—2023)标准。所制偏钛酸呈锐钛型 TiO₂ 结构,具有胶体性质,且偏钛酸中含有大量的水分子、羟基及硫酸根,易通过奥斯特瓦尔德熟化团聚形成粗大偏钛酸团聚体,其团聚体之间存在的多孔结构增大了偏钛酸比表面积。水解机理揭示,分散剂通过长链吸附层降低表面张力,抑制颗粒致密堆积,加速成核速率,促进细小、多孔偏钛酸形成。本工艺流程简单、绿色高效,为电池级高比表面积偏钛酸的工业化制备提供新途径,推动高性能二氧化钛的高质量发展。

[关键词] 工业钛液; 偏钛酸; 一步水解; 聚丙烯酰胺(PAM); 比表面积; 影响机制; 水解机理

[中图分类号] TF823; TF125 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0008-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.002

0 引言

二氧化钛俗称钛白粉,是一种无毒的两性氧化物,通常为白色固体或粉末状。因其具备优异的不透明性、白度与亮度,被公认为目前综合性能最优的白色颜料之一,广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨、化纤、橡胶等多个工业领域,同时在电子级材

料、光催化及纳米材料等前沿方向也具有重要应用^[1-8]。目前,世界上生产钛白粉主要有硫酸法和氯化法,氯化法已成为国际钛白粉生产的主流工艺,而国内主要采用传统硫酸法工艺生产钛白^[9,10]。偏钛酸是硫酸氧钛液水解过程中纳米锐钛矿微晶团聚形成的团簇,即水解过程中的产物,其粒径的均匀性和成分的一致性对最终产物钛白粉形貌及其光学性能起着决定性作用^[11]。作为一种复杂的无机多聚体,偏钛酸含游离水和结晶水等,其结构特点由 TiO₆ 八面体通过共角或共边连接形成的三维网络结构,但排列无序,表面富含大量—OH 基团,使其具有强吸附性和强吸水性。偏钛酸因胶体性质容易吸附杂质,而通过加入合适的分散剂,可以获得高稳定、高分散、低黏度的悬浮液,从而获得优质

[收稿日期] 2025-11-18 [修订日期] 2026-01-07

[录用日期] 2026-01-10 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 王青鸿(2003—),男,四川达州人,硕士研究生,主要从事功能性二氧化钛制备方面的研究。

[通信作者] 田从学,博士,教授,长期从事二氧化钛研发工作。

[基金项目] 四川省科技计划项目(2025ZNSFSC0379, 2024ZHCG0141);攀枝花市科技计划项目(25KJJH0025);攀枝花学院研究生创新计划项目(y2025021)。

偏钛酸原料^[12]。偏钛酸作为二氧化钛白色颜料、纳米二氧化钛材料等众多材料的无机前驱体^[13-15],近年来,诸多学者对其粒径分布、结构演变、性质结构、沉淀和生长行为等开展了一系列的研究^[16-20]。作为高性能二氧化钛的关键前驱体,凭借其高纯度、优异化学稳定性及可调控功能性,在新能源与电子元器件领域具有重要的应用价值^[21-23]。

传统硫酸法工艺制备的偏钛酸在比表面积、纯度及粒度分布等方面难以满足新型能源材料的应用要求。尽管工业钛液(TiOSO_4)水解是决定最终产品性能的关键步骤,但目前针对工业条件下偏钛酸制备的研究较少,且制得的偏钛酸粒径粗大、比表面积较低,严重制约了偏钛酸在新能源材料等领域的发展。而引入高分子表面活性剂调控无机材料的成核与生长已成为一种有效的策略。聚丙烯酰胺(PAM)作为一种典型的线性水溶性聚合物,其独特的线性长链结构及丰富的酰胺基团,可在颗粒表面形成空间位阻层,有效抑制颗粒的团聚^[24]。为此,本研究在接近实际生产的复杂工业钛液体系中,创新性引入聚丙烯酰胺作为水解分散剂,以促进钛液水解过程中偏钛酸颗粒的分散,从而制得高比表面积、粒径分布均匀的偏钛酸。

本研究旨在通过加入分散剂PAM并调控工业钛液水解条件,阐明在PAM作用下水解时间、搅拌速率等因素对偏钛酸颗粒聚集行为、比表面积及孔隙结构的定量影响机制。该工作不仅可填补相关工业钛液水解理论空白,深化对溶液体系形核生长过程的基础认知,为工业生产高品质偏钛酸提供一条新的生产路径。此外,如能通过条件优化制备出满足要求的偏钛酸,这将有助于突破传统硫酸法在结构调控方面的技术瓶颈,还将为高端 TiO_2 产品的开发与应用拓展新的发展方向。

1 试验介绍

1.1 原料

以攀枝花市某钛白企业的低浓度工业钛液为原料,其指标为:总钛浓度(以 TiO_2 计)为194.85 g/L、F值1.81、铁钛比0.38、 Ti^{3+} 浓度2.25 g/L、稳定性450。

1.2 试验方法

采用自生晶种热水解工艺法制备偏钛酸,在带有加热控温、搅拌及冷凝回流的四口圆底烧瓶水解装置中进行水解,典型制备过程如下所述。

1)混合。将一定量的去离子水与聚丙烯酰胺(PAM)置于四口烧瓶中,充分搅拌混合均匀,并将其预热至96℃;用蠕动泵在20 min内匀速将300 mL预热至96℃的上述钛液加入到上述分散液中。

2)水解。加完钛液后,升温水解体系至沸腾并保持微沸状态,水解反应至变灰点后进行熟化,维持熟化温度90℃,熟化时间30 min;熟化结束后,再次升温至沸腾并保持微沸状态,直至水解反应结束。

3)制得偏钛酸粉末。反应完成后,取100 mL偏钛酸浆料进行减压抽滤,用800 mL预热至60℃的热水分次洗涤滤饼;将所得滤饼置于120℃烘箱中干燥2 h,经研磨处理后,即获得偏钛酸粉末。

4)制得二氧化钛粉末。取4 g湿偏钛酸,经去离子水超声分散及65℃热水洗涤抽滤后,将滤饼置于马弗炉中,以10℃/min升温至800℃并保温2 h进行煅烧,冷却后经三头研磨机研磨20 min,制得二氧化钛粉末。

1.3 分析方法

偏钛酸表征采用以下方法:粒度分布使用激光粒度仪(Rise-2002, 济南润之科技有限公司)测定;微观形貌通过扫描电镜(Apreo 2S HiVac, 美国赛默飞世尔)观察;官能团分析采用红外光谱仪(美国Nicolet-380型红外光谱仪);晶体结构通过X射线衍射仪(X'Pert3 Powder, PANalytical)表征;比表面积由比表面积及孔径分析仪(3H-2000PSI)测量;二氧化钛含量采用铝还原法测定(GB/T 1706-2006 7.1)。

1.4 钛液水解与PAM作用机理

工业硫酸法钛白水解过程的核心机理,是一个受晶种诱发的、分步进行的聚集与团聚反应。该过程以纳米尺寸的锐钛矿微晶(约5 nm)为基本结构单元,通过有序的聚集和团聚作用,逐步形成多孔颗粒结构。整个过程可划分为两个关键阶段。

1)初级颗粒形成阶段(初期)。水解初始阶段,在晶种诱导下,纳米锐钛矿微晶通过聚集作用形成多孔的初级颗粒(尺寸约数十纳米)。此阶段颗粒尺寸增长,但团聚尚未大规模发生。

2)次级颗粒生长阶段(二次沸腾及以后)。随着水解推进至二次沸腾阶段,初级颗粒开始发生团聚,形成更大的多孔次级颗粒(尺寸可达数百纳米至微米级)。此时,次级颗粒成为主导结构,并持续生长直至水解终点,最终获得所需的钛白粉前驱

体。该多级结构决定了后续煅烧所得 TiO_2 的形态与性能^[11,18]。

PAM在水解中对偏钛酸的分散作用本质,是通过其长分子链与丰富的酰胺基团在偏钛酸表面形成空间位阻,并通过界面吸附机制有效优化偏钛酸合成过程,抑制颗粒异相团聚并促进钛离子均匀析出与可控成核,从而有助于制备出满足高品质二氧化钛严苛要求的偏钛酸前驱体。

2 结果与讨论

2.1 PAM加量

固定试验条件搅拌速率420 r/min、水解时间1.65 h(熟化开始计时为0 h),PAM加量(与钛液中 TiO_2 质量比)对偏钛酸粒度分布的影响见表1,对偏钛酸比表面积的影响如图1所示。

表1 PAM加量对偏钛酸粒度分布的影响

Table 1 Effect of PAM dosage on the particle size distribution of metatitanic acid

编号	PAM 加量/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$	跨度 (Span)
A-1	0.3	1.37	2.26	4.13	2.57	1.22
A-2	0.6	1.33	2.23	4.14	2.56	1.26
A-3	0.9	1.50	2.53	4.91	2.95	1.35
A-4	1.2	1.45	2.41	4.56	2.79	1.29
A-5	1.5	1.49	2.49	4.79	2.89	1.33

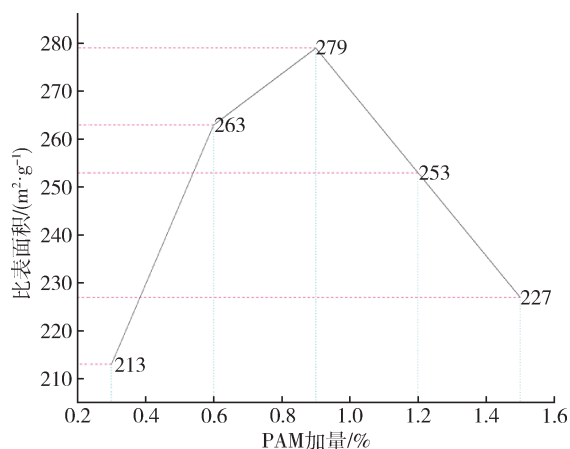


图1 PAM加量对偏钛酸比表面积的影响

Fig. 1 Effect of PAM dosage on the specific surface area of metatitanic acid

表1数据表明,随着PAM用量增加,偏钛酸平均粒度(D_{av})与跨度(跨度= $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$)呈现先增

大后基本稳定的变化趋势。当在低PAM用量区间($\leq 0.6\%$)时,PAM分子逐渐吸附于晶核表面,有效抑制奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening),减少颗粒团聚,此时偏钛酸粒径小、粒径分布窄、跨度值小;而在高加量区间($\geq 0.9\%$),体系达到吸附饱和,多余的PAM形成胶束或游离链段,增加溶液黏度,阻碍颗粒生长与扩散,导致粒度增大、分布变宽,后逐渐趋于平衡。

图1表明,PAM加量对偏钛酸比表面积的影响呈现先增大再减小的变化趋势。低加量时,分散剂不足以形成有效吸附层,颗粒团聚导致比表面积偏低;加量增至0.9%时,PAM增强了静电稳定作用,比表面积增至峰值($279 \text{ m}^2/\text{g}$);加量进一步增加时,PAM分子链缠结形成网络结构,增加水解体系黏度并引发偏钛酸颗粒二次团聚使其结构致密化,致使比表面积显著下降。

不同PAM加量所制偏钛酸的红外光谱如图2所示。

由图2可知,各偏钛酸样品的红外吸收峰强度存在差异但峰位基本一致,其中 $3419\sim 3423 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰归属于O—H伸缩振动, 1631 cm^{-1} 附近的吸收峰为结合水H—O—H弯曲振动所致。 1139 cm^{-1} 、 1631 cm^{-1} 附近与 $1319\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征吸收峰,分别对应螯合双齿配位 SO_4^{2-} 的特征吸收峰与对称S=O的伸缩振动,而在 1139 cm^{-1} 处的特征峰为非对称的S—O键伸缩振动产生^[25,26]。此类硫酸根配位结构可有效抑制奥斯特瓦尔德熟化过程,促进一次粒子的细化与多孔结构的形成。A-3样品在 1355 cm^{-1} 处具有最强吸收强度,且实测比表面积最大,进一步证实了硫酸根配位对多孔结构的调控作用与比表面积的提升效应。红外分析表明,在偏钛酸中含有硫酸根、水和大量的羟基。综合比表面积峰值($279 \text{ m}^2/\text{g}$)出现在PAM加量为0.9%(图1),以及此时硫酸根配位特征峰最强(1355 cm^{-1}),并伴随良好粒度控制(表1)。因此,加入0.9%PAM是实现偏钛酸高比表面积与适宜粒度分布协同优化的最佳选择。

2.2 搅拌速率

固定试验条件PAM加量0.9%、水解时间1.65 h,搅拌速率对偏钛酸粒度分布的影响见表2,对偏钛酸比表面积的影响如图3所示。

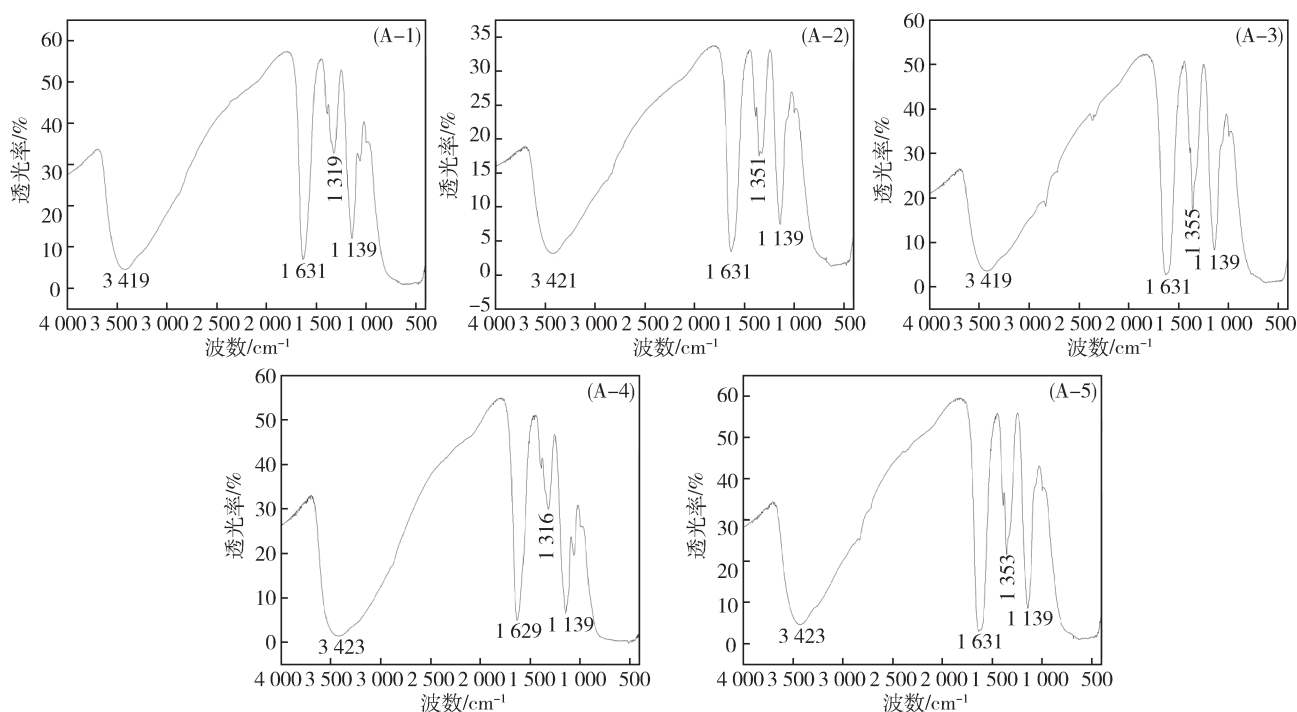


图2 不同PAM加量下的偏钛酸红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of metatitanic acid with different PAM dosage

表2 搅拌速率对偏钛酸粒度分布的影响

Table 2 Effect of stirring speed on particle size distribution of metatitanic acid

样品编号	搅拌速率/($r \cdot \min^{-1}$)	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$	跨度(Span)
A-6	180	1.67	2.88	5.86	3.42	1.45
A-7	300	1.60	2.78	5.64	3.29	1.45
A-8	420	1.49	2.53	4.84	2.92	1.32
A-9	540	1.21	2.05	3.62	2.29	1.18
A-10	660	1.02	1.76	2.92	1.89	1.08

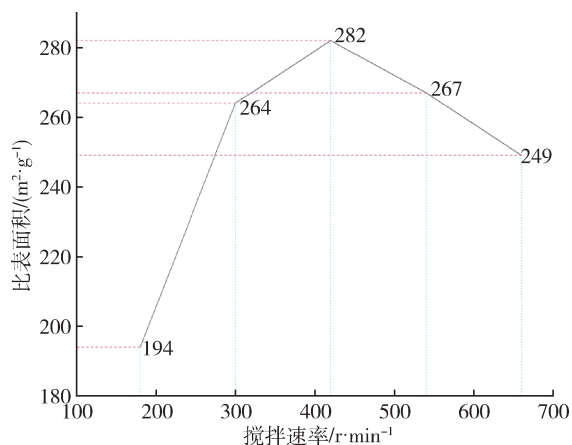


图3 搅拌速率对偏钛酸比表面积的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on the specific surface area of metatitanic acid

表2数据表明,随着搅拌速率增加,偏钛酸的平均粒径和跨度均呈现逐渐减小的变化趋势。这主要归因于两方面影响:其一,提高搅拌速率强化了传质,有效降低了体系内的过饱和度梯度,促进了均匀且高效的成核过程,生成大量细小晶粒;其二,提高搅拌速率增大了流体剪切力,有效抑制了晶体各向异性生长,使二次聚集体充分分散。这使偏钛酸颗粒生长聚集更加一致、跨度减小、粒度分布更为集中。

图3表明,偏钛酸比表面积随搅拌速率增加而呈现先增加后降低的变化趋势。当转速提升至420 r/min时,比表面积达到最大值(282 m^2/g),此阶段PAM分子链得以充分舒展,空间位阻效应得到良好发挥,对提升比表面积促进最大。然而,当转速

超过 540 r/min 后,过强的剪切作用会诱发偏钛酸颗粒发生硬团聚,形成致密且内部孔隙闭合的次级聚集体,最终使偏钛酸的比表面积降低。因此,搅拌速率在 420 r/min 时,偏钛酸的比表面积达到峰值,同时粒度分布较集中(表 2),是获得最优综合性能的最佳条件。

2.3 水解时间

固定试验条件 PAM 加量 0.9%、搅拌 420 r/min,水解时间以开始熟化时计时为 0 h,水解时间对偏钛酸粒度分布的影响结果列于表 3,对偏钛酸的比表面积检测结果如图 4 所示。

表 3 水解时间对偏钛酸粒度分布的影响

Table 3 Effect of hydrolysis time on the particle size distribution of metatitanic acid

样品 编号	水解 时间/h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{\text{av}}/\mu\text{m}$	跨度 (Span)
A-11	0.25	0.87	1.51	2.58	1.65	1.13
A-12	0.50	1.35	2.24	4.28	2.61	1.31
A-13	1.15	1.78	3.07	6.24	3.62	1.45
A-14	1.65	1.76	3.08	6.31	3.65	1.48
A-15	2.15	1.73	3.01	6.11	3.55	1.46
A-16	2.65	1.74	3.03	6.14	3.57	1.45
A-17	3.65	1.75	3.14	6.68	3.78	1.57

表 3 数据表明,随水解时间延长,偏钛酸平均粒度和跨度呈现先增大后趋于稳定的变化趋势。水解前期(约 0.25~1.15 h),PAM 有效吸附于颗粒表面,通过空间位阻抑制团聚,促进一次颗粒生成,粒径在可控生长下逐渐增大,分布相对集中,此时偏钛酸平均粒径与跨度较小。中期(1.15~2.65 h),体系颗粒生长速率开始变缓,平均粒径与跨度在一定

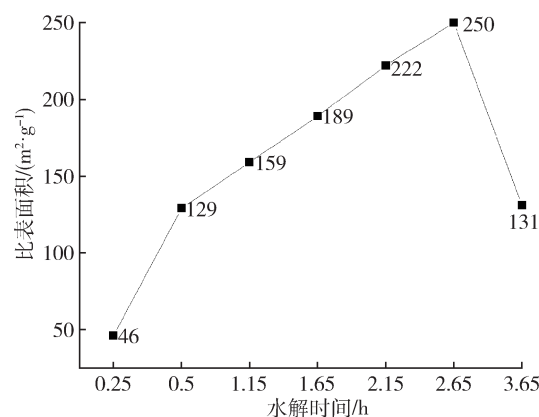


图 4 水解时间对偏钛酸比表面积的影响

Fig. 4 Effect of hydrolysis time on the specific surface area of metatitanic acid

范围波动。后期(>2.65 h),PAM 因长时间高温酸性环境水解失活,同时奥斯特瓦尔德熟化加剧,导致颗粒团聚,使平均粒径和跨度进一步增大。

图 4 表明,随水解时间延长,偏钛酸比表面积先增大再减小。水解前期,纳米级一次颗粒通过弱范德华力形成松散多孔聚集体,胶体性质逐步减弱,促使比表面积持续增大;进入中期,PAM 分子链充分吸附于颗粒表面,增强胶体稳定性,此时在持续成核与初期生长的协同作用下,水解 2.65 h 时比表面积达到最大;至水解后期,PAM 因高温酸性环境逐渐失活,同时长时间水解使偏钛酸结构致密化、孔隙坍塌,最终引起比表面积显著降低。

不同水解时间下的偏钛酸 SEM 图片如图 5 所示。

由图 5 可知,偏钛酸颗粒主要是不规则的形状和不同尺寸大小的颗粒,部分小颗粒聚集成一些大

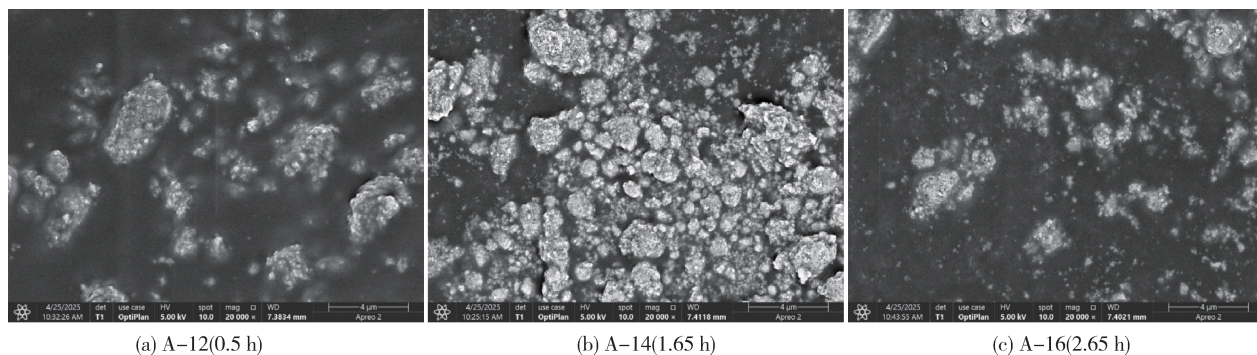


图 5 不同水解时间下的偏钛酸 SEM 图片

Fig. 5 SEM pictures of metatitanic acid under different hydrolysis time

颗粒, 主要分布在 $4\ \mu\text{m}$ 以下, 其中 A-16 样品最为细小且分散。聚集本质是偏钛酸颗粒为了降低体系的高表面能, 通过持续的羟基缩合反应和奥斯特瓦尔德熟化, 形成化学键连接而成的、热力学上更稳定的二级结构, 这些聚集颗粒间存在较多孔隙, 孔隙本身就是内表面, 更多的孔隙空间意味着更大的暴露面积, 将会增大偏钛酸的比表面积。综合图 4 比表面积变化趋势及图 5 所示的 SEM 形貌 (尤其 A-16 颗粒最为细小且分散), 水解时间为 2.65 h 时, 比表面积达到最优值, 并且处于奥斯特瓦尔德熟化加剧导致团聚和比表面积显著下降的临界点之前, 是获得高比表面积偏钛酸的最佳水解时间。

在偏钛酸晶体生长初期, 适度延长水解时间可通过奥斯特瓦尔德熟化促进初级粒子均衡生长, 有利于消除晶格缺陷并形成结构完整的细颗粒。该阶段颗粒外比表面积 (主要由颗粒尺寸、球形度与表面粗糙度决定) 对总比表面积贡献显著。当水解时间超过临界值后, 生长机制则由可控过程转为过度粗化。根据比表面积简化模型关系式 $SSA = 2\epsilon/(\rho \cdot r_{\text{avg}})$ (其中 ρ 为骨架密度, ϵ 为孔隙率, r_{avg} 为平均孔径, 适用条件为孔隙均一、光滑的圆柱形, 孔径分布集中, 可用平均半径 r_{avg} 有效表征) 可知^[27], A-16 样品比表面积应为最高 (实测值 $250\ \text{m}^2/\text{g}$), A-12 样品比表面积应为最低 (实测值 $129\ \text{m}^2/\text{g}$)。该推导结果与图 4 中比表面积随水解时间先增大后减小趋势一致, 验证了实验数据的合理性及相关机制推断。

对烘干粉碎后的偏钛酸进行 XRD 检测, 结果见图 6。运用软件 X'pert HighScore 分析偏钛酸的 XRD 测试结果, 按四方晶系计算得到偏钛酸晶胞尺寸, 并附上锐钛型 TiO_2 的晶胞尺寸信息, 详见表 4。

由图 6 可知, A-11 偏钛酸的衍射峰强度最低, 峰宽最宽, 根据 Scherrer 公式判定其具有最小的晶粒尺寸。A-17 偏钛酸的衍射峰强度最大, 峰宽最窄, 说明偏钛酸晶粒最大。水解时间不足时 (如 A-11), 前驱体可能未完全形成晶体, 导致峰宽大、强度低; 随着时间增加, 晶体逐渐完善, 峰强度增加, 峰宽减小。但过长时间会导致晶体聚集或相变, 峰将会再次变化, 但最终在一定范围内波动。根据图 6、表 4 可知, 所有样品 (A-11 至 A-17) 的晶胞参数与衍射峰均与锐钛矿 TiO_2 标准谱图 (JCPDS 21-

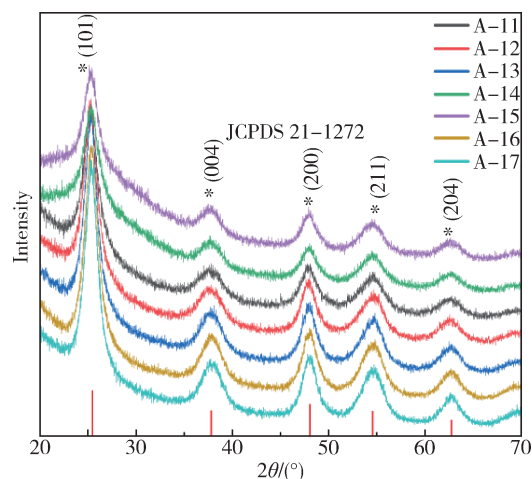


图 6 不同水解时间的偏钛酸 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of metatitanic acid with different hydrolysis time

表 4 不同水解时间所得偏钛酸的晶胞参数

Table 4 Unit-cell parameters of metatitanic acid with different hydrolysis time

样品编号	a/nm	c/nm	c/a	$\beta(101)$	$L(101)/\text{nm}$
A-11	0.380 6	0.931 2	2.447	0.011 10	11.2
A-12	0.380 0	0.936 6	2.465	0.010 88	11.3
A-13	0.380 0	0.914 9	2.408	0.011 88	11.8
A-14	0.379 0	0.937 7	2.474	0.012 48	12.2
A-15	0.379 7	0.950 0	2.502	0.011 56	11.9
A-16	0.379 3	0.939 2	2.476	0.012 54	11.2
A-17	0.379 9	0.927 4	2.432	0.012 48	12.3
锐钛型 TiO_2	0.378 5	0.951 4	2.513	/	/

注: a 代表晶胞在 a 轴方向的边长、 c 代表晶胞在 c 轴方向的边长, a 和 c 描述了晶胞的尺寸; c/a 即 c 轴与 a 轴长度的比值, 反应晶胞的形状比例; $\beta(101)$ 即 (101) 晶面的衍射峰半高宽, 可用于计算晶面间距和晶格应变等信息; $L(101)$ 即沿 (101) 晶面法线方向的晶粒尺寸。

1272) 一致, 且无杂相峰, 表明不同水解时间下产物均为纯锐钛矿结构。水解时间通过影响晶粒的奥斯特瓦尔德熟化与致密化过程, 促使初级粒子尺寸增大、孔隙率降低, 从而引致平均粒径上升 (表 3) 与比表面积非线性变化 (图 4)。由 XRD 分析和偏钛酸晶体结构角度证实, 水解时间主要通过调控偏钛酸的微观组织演变, 进而影响其粒度与比表面积。

以偏钛酸比表面积为首要考察因素, 根据上述试验得出最佳水解工艺条件 (PAM 加量 0.9%、搅拌速率 420 r/min、水解时间 2.65 h), 进行 3 次平行验

证实验。对偏钛酸粒度分布及比表面积的影响结果列于表5中。

表5 验证实验结果

Table 5 Verification test results

样品编号	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$	跨度(Span)	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	TiO ₂ 纯度/%
P-1	1.44	2.46	4.58	2.81	1.28	264	99.54
P-2	1.49	2.55	4.91	2.95	1.34	268	99.62
P-3	1.37	2.30	4.31	2.65	1.28	253	99.58
GB 1886.341-2021	/	/	/	/	/	/	98.50
GB/T 19591-2023	/	/	/	/	/	/	95.00

由表5数据可知,三次验证实验所得偏钛酸颗粒平均粒径(D_w)分别为2.81 μm 、2.95 μm 和2.65 μm ,平均值为2.80 μm ,相对标准偏差为5.4%。每个稳定性样品的比表面积重复测定三次,各样品比表面积平均值在253~268 m^2/g 范围,稳定性样品比表面积的均值为262 m^2/g ,相对标准偏差为2.9%。偏钛酸经煅烧研磨处理后的TiO₂纯度分别为99.54%、99.62%、99.58%,平均值为99.58%,相对标准偏差为0.0402%,超越食品级二氧化钛纯度(GB 1886.341-2021)和纳米级二氧化钛纯度(GB/T 19591-2023),表明制备出了高纯度的二氧化钛。上述结果表明,实验结果具有良好的重复性与数据稳定性。

3 结论

本研究通过在工业钛液中创新性引入聚丙烯酰胺作为水解分散剂,采用一步水解法制备高比表面积偏钛酸,研究了各工艺参数对偏钛酸粒径及比表面积的影响机理,得出以下主要结论。

1)工业钛液一步水解法制备偏钛酸粉末时,适当增加分散剂(PAM)的加入量,可以增加产品的比表面积,但过量(>0.9%)时,会使PAM分子链形成网络结构,增加水解体系黏度并引发偏钛酸颗粒二次团聚使其结构致密化,致使比表面积显著下降;适当增加搅拌速率,可以使PAM分子链得以充分舒展,提升产品比表面积,但转速超过540 r/min后,过强的剪切作用会诱发偏钛酸颗粒发生硬团聚,使偏钛酸的比表面积降低;适当增加水解时间,可以使纳米级偏钛酸一次颗粒通过弱范德华力形成松散多孔聚集体,促使比表面积持续增大,但水解超过2.65 h时,PAM因高温酸性环境逐渐失活,同时偏钛酸结构致密化、孔隙坍塌,比表面积开始显著

降低。

2)最佳水解工艺参数为分散剂(PAM)加量0.9%、搅拌420 r/min、水解时间2.65 h,此条件下,偏钛酸产品平均比表面积达262 m^2/g ,煅烧后TiO₂纯度98.54%,平均粒径 D_{av} 大小为2.65~2.95 μm ,优于食品级(GB 1886.341-2021)与纳米级(GB/T 19591-2023)标准。

3)试验所制偏钛酸呈锐钛型TiO₂结构,具有胶体性质,且偏钛酸中含有大量的水分子、羟基及硫酸根。偏钛酸颗粒多为不规则多尺寸颗粒,细小颗粒容易通过奥斯特瓦尔德熟化团聚形成粗大偏钛酸团聚体,其团聚体之间存在的多孔结构增大了偏钛酸比表面积。

3)该工艺为高比表面积偏钛酸规模化生产提供新方案,所制得的高比表面积、粒径分布均匀的偏钛酸有利于推动二氧化钛在新型电池材料的高端化应用。

[参考文献]

- [1] RUDAKOVA A V, BULANIN K M. Photoinduced superhydrophilicity of titanium dioxide: Effect of heterovalent doping with metals[J]. Colloid Journal, 2024, 86(5): 757-779.
- [2] BULOWSKI W, SZWANDA A, GAWLIŃSKA-NCEK K, et al. Optimization of the ETL titanium dioxide layer for inorganic perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(17): 7283-7298.
- [3] KADHIM N A, HAROUNI M B, HACHIM D M, et al. Advancements in silicon solar cells: efficiency enhancements and performance optimization [J]. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2025, 131: 584.
- [4] 王海波,孙科,程晓哲,等. 生物质烘干钛精矿对其酸解性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(3): 33-39.
WANG Haibo, SUN Ke, CHENG Xiaozhe, et al. Effect of biomass drying titanium concentrate on its acid hydrolysis performance[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(3):

- 33-39.
- [5] CANTAU C, PIGOT T, BROWN R, et al. Photooxidation of dimethylsulfide in the gas phase: A comparison between TiO_2 -silica and photosensitizer-silica based materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(1-2): 77-85.
- [6] 张衡, 刘浩, 邱守季, 等. 具有优异力学性能的钛白粉增白 GFRPA 复合材料的制备及性能研究[J]. *中国塑料*, 2025, 39(3): 12-18.
- ZHANG Heng, LIU Hao, QIU Shouji, et al. Preparation and properties of TiO_2 -whitening PA6/GF composites with excellent mechanical performance [J]. *China Plastics*, 2025, 39(3): 12-18.
- [7] 郭卫广, 罗大鹏, 向璟荣, 等. 我国钛白粉行业现状及钛石膏处置利用政策建议[J]. *现代化工*, 2025, 45(1): 7-12.
- GUO Weiguang, LUO Dapeng, XIANG Jingrong, et al. Current situation of China's titanium dioxide industry and policy recommendations for disposal and utilization of titanium gypsum [J]. *Modern Chemical Industry*, 2025, 45(1): 7-12.
- [8] 邹勇, 李纲, 李礼, 等. 影响钛白粉在涂料中光泽度的因素分析[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(3): 33-38.
- ZOU Yong, LI Gang, LI Li, et al. Analysis of factors affecting the gloss of titanium dioxide in coatings [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(3): 33-38.
- [9] 邱在容, 彭长宏, 周康根, 等. 硫酸法钛白铁资源综合利用现状及展望[J]. *有色金属科学与工程*, 2024, 15(5): 758-764.
- QIU Zairong, PENG Changhong, ZHOU Kanggen, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of titanium white iron resources by sulfuric acid process [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2024, 15(5): 758-764.
- [10] KANG J, OKABE T H. Removal of iron from titanium ore by selective chlorination using TiCl_4 under oxygen content atmosphere [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149: 111-118.
- [11] WU X P, LIU Y. Formation of Metatitanic Acid Particles in Hydrolysis [J]. *Journal of Cluster Science*, 2025, 36(3): 96.
- [12] 龙石红, 邓斌. 不同分散剂对二氧化钛颗粒分散稳定性的影响[J]. *渝西学院学报(自然科学版)*, 2003, 2(4): 12-14, 18.
- LONG Shihong, DENG Bin. Influence of different dispersants on dispersion stabilities of TiO_2 powders in water [J]. *Journal of Western Chongqing University (Nature Sciences Edition)*, 2003, 2(4): 12-14, 18.
- [13] GESENHUES U. Calcination of metatitanic acid to titanium dioxide white pigments [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2001, 24(7): 685-694.
- [14] SONG H, LIANG B, LU L, et al. Effect of hydrolysis conditions on hydrous TiO_2 polymorphs precipitated from a titanyl sulfate and sulfuric acid solution [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(7): 642-650.
- [15] RUI X, LI J, TANG Z, et al. Ultrafine metatitanic acid electrode for ultrafast lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(18): 6330-6335.
- [16] 田从学, 王青鸿, 练宗鑫, 等. 钛液水解过程中偏钛酸的结构演变对硫含量的影响研究[J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(1): 4-9.
- TIAN Congxue, WANG Qinghong, LIAN Zongxin, et al. Effect of structural evolution of metatitanic acid on sulfur content during hydrolysis of industrial TiOSO_4 solution [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(01): 4-9.
- [17] 田从学. 偏钛酸性质结构对颜料钛白的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(1): 1-6.
- TIAN Congxue. Effects of properties and structure of metatitanic acid on rutile white pigment via short sulfate process [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(1): 1-6.
- [18] WU X P, LIU Y. Microstructure of metatitanic acid and its transformation to rutile titanium dioxide [J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2020, 39(1): 627-632.
- [19] ZHANG W, OU C, YUAN Z. Precipitation and growth behaviour of metatitanic acid particles from titanium sulfate solution [J]. *Powder Technology*, 2017, 315: 31-36.
- [20] CHEN K, YAN X H, WU P S, et al. Effect of sulfate on crystal phase transition and crystal growth of titanium dioxide in metatitanic acid calcination [J]. *Phase Transitions*, 2021, 94(5): 353-365.
- [21] LIU Y, ZHOU Z C, SHI B M, et al. In-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composite fabricated via reaction between aluminum and metatitanic acid [J]. *Composites Communications*, 2024, 51: 102058.
- [22] LIU J, XU N C, BIAN S J, et al. Design and adsorption performance of hollow structure nano-metatitanic acid lithium ion sieve with strong structure stability and large adsorption capacity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 692: 133960.
- [23] WANG J, SONG F, CHEN Q. S/Nb co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode for high-rate lithium-ion batteries materials prepared by industrial $\text{H}_2\text{O}_3\text{Ti}$ [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 116: 116100.
- [24] XIE Y, KOCAEFE D, KOCAEFE Y, et al. The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of nano-alumina particles [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11: 259.
- [25] ROPERO-VEGA J L, ALDANA-PEREZ A, GOMEZ R, et al. Sulfated titania [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2010, 379(1-2): 24-29.
- [26] YAMAGUCHI T, JIN T, ISHIDA T, et al. Structural identification of acid sites of sulfur-promoted solid super acid

and construction of its structure on silica support[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1987, 17(1-2): 3-19.

Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8): 1739-1758.

[27] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al.

Preparation of metatitanic acid with high specific surface area by one-step hydrolysis of industrial titanyl sulfate solution regulated by polyacrylamide

WANG Qinghong¹, WU Yue¹, DU Xiaoyang¹, MA Lan^{1,2}, TIAN Congxue^{1,2}

(1. School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Critical Strategic Materials Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Conventional hydrolysis via the sulfate process produces metatitanic acid exhibiting broad particle size distribution, low specific surface area, and inadequate purity, which severely limits its applicability in high-end fields such as battery materials and catalysis. This study innovatively developed a dispersant-regulated one-step hydrolysis process for preparing metatitanic acid from industrial titanyl sulfate solution. Using a single-factor variable method, we systematically investigated the effects of parameters such as dispersant polyacrylamide (PAM) dosage, stirring speed, and hydrolysis time on metatitanic acid properties. The co-evolution mechanism of particle size distribution and specific surface area of metatitanic acid was explained by experimental results and characterization results, and the following main conclusions were obtained. The optimum hydrolysis process conditions were as follows: PAM dosage 0.9%, stirring rate 420 r/min, hydrolysis time 2.65 h. Under these conditions, the average specific surface area of metatitanic acid was 262 m²/g, the average purity of calcined TiO₂ was 99.58%, and the average particle size range was 2.65-2.95 μm, which was better than the food grade standard (GB 1886.341—2021) and nano grade standard (GB/T 19591—2023). The prepared metatitanic acid has an anatase TiO₂ structure and has colloidal properties. The metatitanic acid contains a large amount of water molecules, hydroxyl groups and sulfate radicals. It is easy to form coarse metatitanic acid aggregates by Ostwald ripening and agglomeration. The porous structure between the aggregates increases the specific surface area of metatitanic acid. The hydrolysis mechanism reveals that the dispersant reduces surface tension through a long-chain adsorption layer, inhibits dense particle packing, accelerates nucleation rates, and promotes the formation of fine, porous metatitanic acid. This process is simple, green, and efficient, providing a new pathway for the industrial preparation of battery-grade high-specific-surface-area metatitanic acid and advancing the high-quality development of high-performance titanium dioxide.

Key words: industrial titanyl sulfate solution; metatitanic acid; one-step hydrolysis; polyacrylamide (PAM); specific surface area; influencing mechanism; hydrolysis mechanism