

钛白粉表面结构与水分散性间的 构效关系研究

全远霞¹, 向泉锦¹, 全学军¹, 柯良辉², 李 礼^{1*}

(1. 重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; 2. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 钛白粉初品的水润湿分散性对无机包膜以及应用性能至关重要。以锌盐和铝盐处理的钛白初品为研究对象, 研究钛白初品表面结构与水润湿分散性之间的关系。结果表明, 采用锌盐处理剂获得的钛白初品球形度好、粒度小, 铝盐处理的钛白初品呈长条状, 具有更丰富的表面羟基、更高的表面能以及更厚的双电层结构。此外, 在分散剂加量为 0.2%, TiO₂ 浓度为 700 g/L 时, 锌盐初品浆料黏度 946 mPa·s, Zeta 电位为 -23.3 mV, 铝盐初品浆料黏度 512 mPa·s, Zeta 电位为 -31.2 mV。表明铝盐初品的浆料黏度更低, 分散性更好, 水润湿分散性更优异。对不同盐处理钛白初品表面结构进行分析研究, 建立表面结构与水分散性之间的构效关系, 为开发高端钛白粉提供借鉴和思路。

关键词: 二氧化钛; 盐处理剂; 表面能; 黏度; 分散性

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)02-0035-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Structure-property relationship between surface structure and water dispersity of titanium dioxide

Quan Yuanxia¹, Xiang Quanjin¹, Quan Xuejun¹, Ke Lianghui², Li Li^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The wettability and dispersion of titanium dioxide in water is very important for the inorganic coating and application performance. In this study, the relationship between the surface structure and the water wettability and dispersion of titanium dioxide treated with zinc and aluminum salts was studied. The results show that the initial titanium dioxide treated with zinc salt has good sphericity and small particle size, and the initial titanium dioxide treated with aluminum salt has a long strip shape, with richer surface hydroxyl, higher surface energy and thicker electric double layer structure. In addition, when the dosage of dispersant was 0.2% and the concentration of TiO₂ was 700 g/L, the viscosity of the initial zinc salt slurry was 946 mPa·s, and the zeta potential was -23.3 mV. The viscosity of the initial aluminum salt slurry was 512 mPa·s, and the zeta potential was -31.2 mV. The results show that the slurry viscosity of the aluminum salt is lower, the dispersion is better, and the water wetting dispersion is better. The surface structure of titanium dioxide treated with different salts was analyzed, and the structure-activity relationship between surface structure and water dispersion was established, which provided reference and ideas for the development of high-end titanium dioxide.

Key words: titanium dioxide, salt treatment agent, surface energy, viscosity, disperse

收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 重庆理工大学科学研究基金会(0115220003); 重庆市教育委员会科技研究项目(KJQN20221118)。

作者简介: 全远霞, 1997 年出生, 女, 贵州遵义人, 硕士研究生, 研究方向为材料与化工, E-mail: 2407025687@qq.com;

* 通讯作者: 李礼, 1984 年出生, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为材料化工, E-mail: chenlili@cqut.edu.cn。

0 引言

钛白粉是迄今为止性能最佳的白色颜料之一,广泛应用于树脂、油墨、颜料、橡胶和造纸等领域^[1-4]。钛白粉的生产过程主要分为硫酸法和氯化法两种工艺流程,目前国内百分之九十以上为硫酸法,盐处理是硫酸法钛白粉生产中非常关键的工序,而硫酸法制钛白的盐处理种类不同,主要包括锌盐系类和铝盐系类^[5]。为了更好地控制 TiO₂ 初品粒径分布,可通过调整盐处理剂的种类和用量以改善颗粒形貌、粒子大小及分布,进而提高钛白产品的颜料性能^[6]。锌盐和铝盐两种盐处理所得的钛白初品表面性能存在较大的差异,锌盐初品 pH 值低、浆料黏度大、砂磨浆料打浆浓度较低,其微观形貌接近球形;铝盐初品 pH 较高、浆料黏度较小、砂磨浆料打浆浓度较高,其微观形貌通常为条状^[7]。因此为了达到单颗粒分散的目的,需要对不同盐处理初品的形貌、表面结构、浆料黏度等表面性能差异进行探讨,进而为提高钛白初品后序打浆分散和表面包膜提供理论支撑。

由于单颗粒 TiO₂ 表面能大,有烧结和团聚成大颗粒的趋向,TiO₂ 颗粒团聚后,其表面自由能、表面电荷会发生重大改变,对后序破碎、解聚、分散工序都会产生重要的影响。已有相关文献^[8-10]报道,在钛白粉的生产过程中,TiO₂ 初品的晶型、表面结构、浆料黏度、粒度分布和质量等是影响其颜料性能的关键因素。锌盐也是生产金红石 TiO₂ 初品的促进剂,在添加了锌盐后能够大大降低煅烧温度。而由 Guo Junhui^[11] 等人的研究可知,由于 Zn²⁺ 是二价离子, TiO₂ 中的 Ti 是四价离子,在晶格中引入 Zn(II) 后,为了维持内部电荷的均衡,会形成氧空位,能提高直径较大的氧离子在高固相含量反应中的移动速率,这对于实现结构晶型转变是十分有用的。Hidalgo-Jimenez J 等人^[12] 在煅烧过程中使用单一的铝盐或锌盐,研究结果表明其会造成金红石型 TiO₂ 样品的形貌与颜料性能存在较大的差异。金斌^[13] 等的研究结果表明煅烧后钛白粉的原级粒径很小,具有很高的比表面能,极不稳定,在高温下会迅速团聚形成较大粒子的亚稳态。王海波^[14] 基于锌盐对 TiO₂ 黏度的影响,分别从初品硫含量、不同表面活性剂以及盐处理剂的加量等因素系统研究了钛白初品浆料黏度的变化。结果表明,随着初品中硫含量越低,浆料黏度越低;高分子表面活性剂相对于小分子表面活性剂的初品浆料黏度更低。锌盐加量的增

加,浆料黏度逐渐减少。吴健春^[15] 研究了盐处理剂对钛白粉粒度分布的影响,结果表明,煅烧温度与盐处理剂呈线性关系,且盐处理剂加量不同会导致 TiO₂ 颜料性能差异。路瑞芳等证实了在铝锌复合盐处理体系中,Al₂O₃ 加量较低时会促进金红石转化,Al₂O₃ 加量较高时抑制金红石转化;ZnO 促进金红石转化,且在 Al₂O₃ 加量为 0.15% 时得到的 TiO₂ 的颜料性能最好。以上研究主要集中在盐处理剂对煅烧初品颜料性能、粒径分布以及晶型转化的影响等方面,但关于不同的盐处理剂对 TiO₂ 表面能差异影响的研究较少。

笔者针对锌盐和铝盐两种不同盐处理方式制备的 TiO₂ 初品形貌、粒径大小及分布等表面结构进行分析。其次,对不同方式所得的钛白初品表面能差异进行水分散性能测试。最后建立了钛白粉初品表面结构与水分散性之间的构效关系,对开发高端钛白粉具有重要的科学价值和实际意义。

1 试验部分

1.1 原料、设备和仪器

原料:锌盐初品(Zn-TiO₂),铝盐初品(Al-TiO₂),购自攀钢集团重庆钛业有限公司;六偏磷酸钠,上海麦克林生化科技有限公司;硅酸钠,上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钠(AR);分散剂 A、分散剂 B(自制高分子表面活性剂);试验过程均采用实验室自制的去离子水。

设备和仪器:烧杯、高速搅拌器、黏度计、温度计、pH 计、电子天平。

1.2 试验表征

采用 X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司, Thermo Scientific ESCALAB Xi+) 进行表面元素分析。样品的微观形貌采用场发射扫描电镜仪(赛默飞世尔科技公司, Thermo Scientific APREO 2C) 进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(岛津企业管理有限公司, IRTracer-100) 测试表面基团。采用视频光学接触角测量仪(宁波海曙迈时检测科技有限公司, DropMeter™ A-200) 测量接触角大小。样品 Zeta 电位采用 Zeta 电位分析仪(奥地利, SurPASS) 测试。

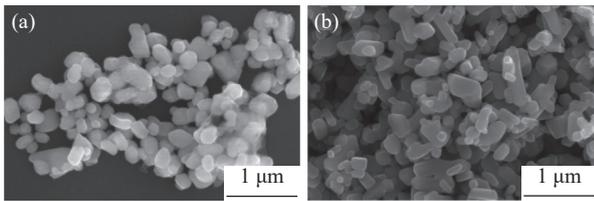
2 结果与讨论

2.1 表面结构特性

2.1.1 钛白粉的表面形貌分析

采用扫描电镜对锌盐系和铝盐系钛白初品进行

了表征分析, 并采用 Nano Measurer 进行粒度大小及分布统计, 结果见图 1、2。从图 1(a) 可以看出, 锌盐系钛白初品球形度较好, 粒径较小; 而图 1(b) 中铝盐系钛白初品呈条状, 粒径较大。对其进行粒径统计分析, 如图 2, 锌盐系钛白初品粒度分布在 $0 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 主要集中在 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$, 平均粒径为 $0.22 \mu\text{m}$ 。铝盐系钛白初品的粒径比锌盐系钛白初品粒径大, 分布在 $0 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 主要集中在 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$, 平均粒径为 $0.24 \mu\text{m}$ 。



(a) 锌盐系钛白初品; (b) 铝盐系钛白初品

图 1 不同盐处理钛白初品的 SEM 形

Fig. 1 SEM images of the TiO_2 base particles treated with different salts

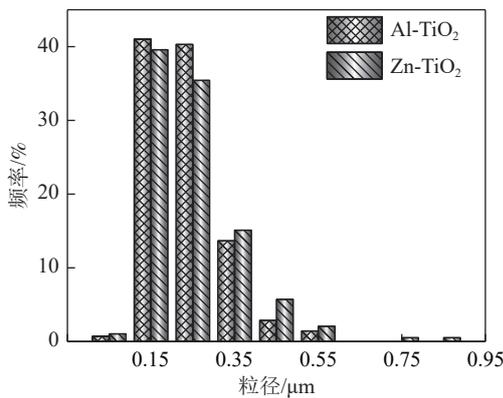


图 2 不同盐处理钛白初品的粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of the TiO_2 base particles treated with different salts

2.1.2 钛白粉的表面结构分析

采用 KBr 压片法对不同盐处理钛白初品进行表面基团进行测试, 对比分析了不同盐处理钛白初品的 FT-IR 光谱, 结果如图 3 所示。在波长 1500 cm^{-1} 附近的峰对应于 $-\text{OH}$ 基团的拉伸和弯曲振动, 表明 TiO_2 表面上存在吸附 H_2O 解离产生的羟基^[10]。在 1120 cm^{-1} 处出现了 $\text{Ti}-\text{O}$ 键拉伸振动, 可以在 $500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 观察到 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键的拉伸振动峰^[16-17]。从谱图中可以看出铝盐系钛白初品的特征峰更显著, 峰面积较大, 表明含有更多的表面羟基。

2.1.3 钛白粉的 XPS 分析

不同盐处理钛白初品的 XPS 分析是通过 X 射

线光电子能谱仪进行测试的, 在靶材为 $\text{Al K}\alpha$ 的条件下, 采用 C 1s (284.8 eV) 为参考, 对元素的电子结合能进行校正。

对不同盐处理钛白初品进行 XPS 分析, 如图 4 所示。图 4(a) 中锌系钛白初品的 Ti 2p XPS 谱图可以看出, 在 458.17 eV 和 463.85 eV 处的电子结合能分别对应 $\text{Ti 2p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti 2p}_{1/2}$ ^[18]; 而在铝系钛白初品的 Ti 2p XPS 谱图(图 4(c))中, 样品 $\text{Ti 2p}_{3/2}$ 和 $\text{Ti 2p}_{1/2}$ 的结合能发生了蓝移, 分别为 458.32 eV 和 464.01 eV 。这是因为锌系钛白初品中含有 Zn 原子, 铝系钛白初品中含有 Al 原子, 而 Zn 的电负性大于 Al , 从而导致与之相连接的 Ti 原子内层电子结合能升高^[19]。图 4(b) 显示了锌系钛白初品的 O 1s XPS 谱图, 能谱峰可以分为两个不同的峰值, 分别对应于不同化学状态的 O 原子, 529.43 eV 处的峰对应于 TiO_2 晶格中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键, 另一个在 530.49 eV 处的峰对应于表面羟基($\text{Ti}-\text{OH}$)^[20-21]。铝系钛白初品的 O 1s 结合能(图 4(d))的分峰面积均与锌系钛白初品不同, 根据 Mingyang Chi 等人^[22] 文献中的方法, 计算了 TiO_2 的表面羟基数, 结果见图 4(f)。从计算结果可知, 锌系钛白初品的表面羟基数为 $2.24 \text{ 个}/\text{nm}^2$, 而铝系钛白初品的表面羟基数为 $3.30 \text{ 个}/\text{nm}^2$ 。

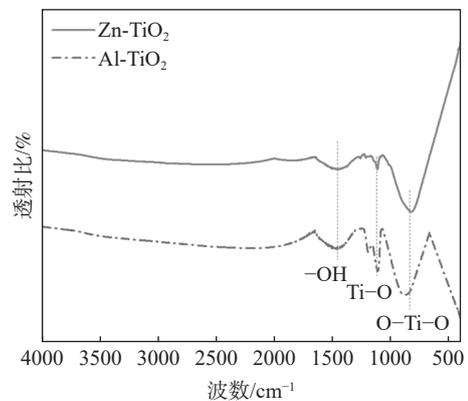
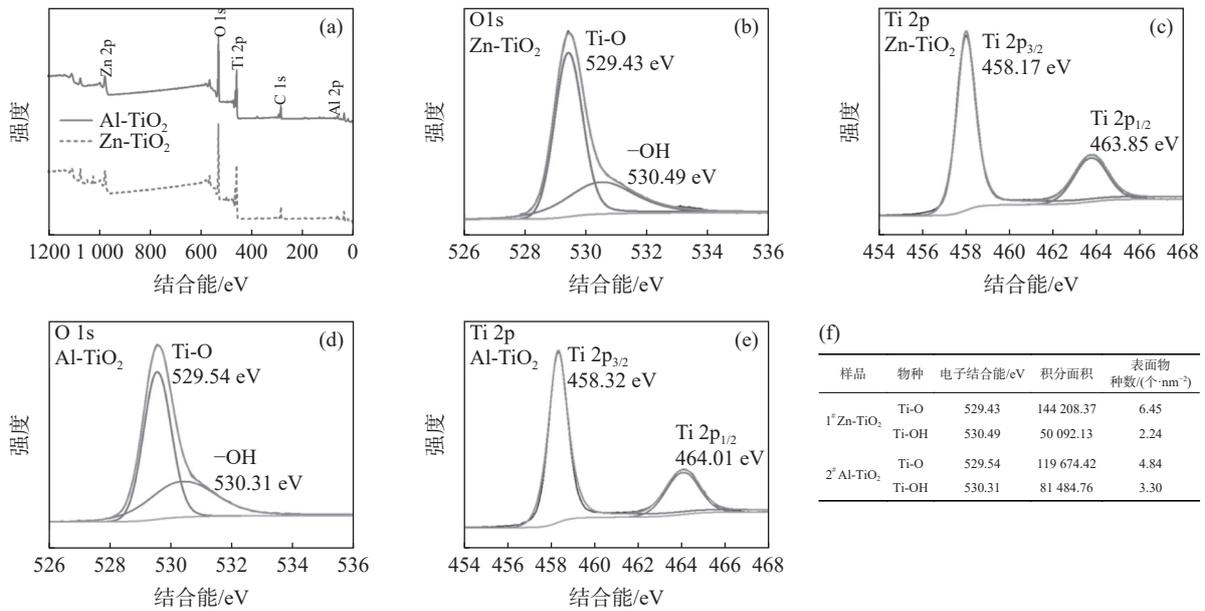


图 3 不同盐处理钛白初品的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of the TiO_2 base particles treated with different salts

2.1.4 固体表面能分析

采用接触角法测量不同盐处理钛白初品总表面能。根据刘永明等人^[23-24] 文献中的方法, 测试了 TiO_2 的表面接触角, 并根据 Fowkers 方程^[25-27] 计算了表面能, 结果如表 1 所示。从计算结果可以看出, 铝盐系钛白初品的固体总表面能为 $157.49 \text{ J}/\text{m}^2$, 而锌盐系钛白初品的固体总表面能为 $106.13 \text{ J}/\text{m}^2$ 。表明铝盐系钛白初品的表面能更高, 更容易被水润湿, 表现出更好的水分散性。



(a) 全谱谱图; (b)、(c) 锌系; (d)、(e) 铝系; (f) 不同盐处理钛白初品的氧化物表面含量

图4 不同盐处理钛白初品的全谱、Ti 2p XPS 谱和 O 1s XPS 谱

Fig. 4 Full spectrum, Ti 2pXPS spectrum and O 1s XPS spectrum of the samples with different salt treatment

表1 不同盐处理钛白初品的接触角以及总表面能

Table 1 Contact angle and total surface energy in different salt-treated TiO₂ base particles

样品	乙二醇接触角/(°)	水接触角/(°)	极性分量/(J·m ⁻²)	色散分量/(J·m ⁻²)	总表面能/(J·m ⁻²)
1 [#] Zn-TiO ₂	43.85	20.06	105.77	0.36	106.13
2 [#] Al-TiO ₂	55.47	21.33	145.99	11.5	157.49

2.2 不同盐处理对钛白初品分散研究

2.2.1 分散剂种类

为探讨各种分散剂对钛白初品浆料黏度的影响,选择常用的分散剂有六偏磷酸钠、硅酸钠和新型聚合物高分子分散剂等。针对不同盐处理钛白初品,分散剂加量为 0.2%, pH 值在 9.5 ~ 10.0 范围内进行测试,结果如图 5 所示。图 5 显示了不同盐处理钛白初品在不同分散剂下的浆料黏度,由图可知,分散剂种类对初品黏度影响较大。在使用相同分散剂条件下,铝盐系钛白初品的浆料黏度较小。原因是硅酸钠和六偏磷酸钠是常用的无机电解质分散剂,它们在水中电离形成阴离子,并具有一定的表面活性,通过范德华力、氢键等作用吸附在颗粒表面。该分散体系中主要作用的是吸附层,产生了新的斥力位能,其主要是调整颗粒表面电位和颗粒表面的湿润性,提高了颗粒的分散稳定性^[28]。而新型高分子分散剂的分子链包含亲水与疏水两部分,主链被分散颗粒包围,亲水的支链置换出被阳离子吸附的极性水分子,通过静电作用和空间位阻效应协同作用,阻碍了 TiO₂ 颗粒相互团聚沉积^[29]。

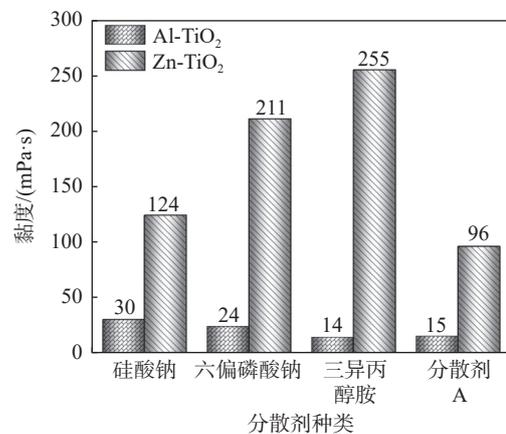


图5 分散剂种类对不同盐处理钛白初品的影响

Fig. 5 Effect of dispersant type on different salt-treated TiO₂ base particles

2.2.2 TiO₂ 浓度

为了研究浆料浓度对不同盐处理钛白初品浆料黏度的影响,选择分散剂 A 作为分散剂,浆料 pH=9.5 ~ 10.0,分散剂加量 0.2%,改变浆料浓度,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在使用较好的分散剂 A 时,浆料浓度对于不同盐处理钛白初品粘度影响较大,随着浆料浓度的增加,不同盐处理钛白初品浆料黏度呈

增长趋势, 锌盐初品从加量的 80 mPa·s 增加至 946 mPa·s, 而铝盐初品从加量的 124 mPa·s 增加至 512 mPa·s。由于浆料的浓度提升, 使得每一个钛白粉颗粒在其表面所接触到的聚合物高分子分散剂 A 的数目降低, 从而导致了钛白粉颗粒间的静电排斥和空间位阻的降低^[30]。结果表明, 在使用相同浆料浓度条件下, 铝盐系钛白初品的浆料黏度较小。

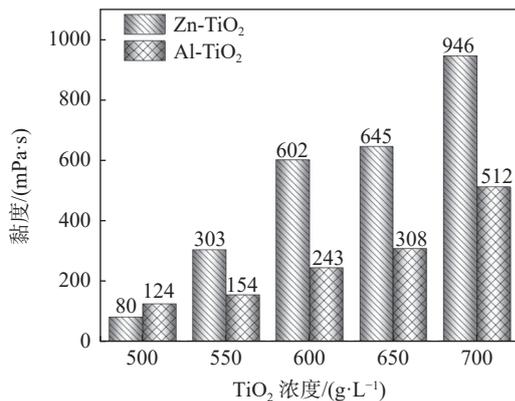


图 6 浆料浓度对不同盐处理钛白初品的影响

Fig. 6 Effect of slurry concentration of the TiO₂ base particles treated with different salts

2.2.3 分散剂加量

采用分散剂 A 做分散剂, TiO₂ 浆料浓度为 500 g/L, 浆料 pH 值在 9.5 ~ 10 范围内考察了分散剂不同加量 (以 TiO₂ 计, 0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%) 对浆料黏度的影响, 结果见图 7。

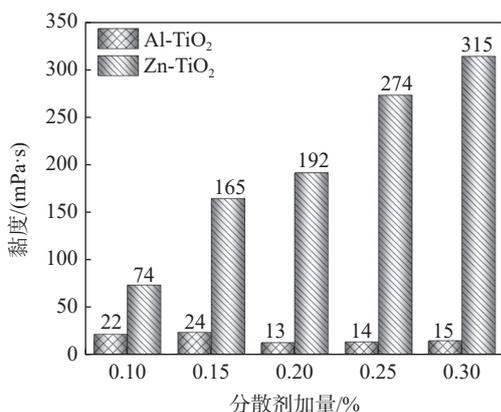


图 7 分散剂不同加量对浆料黏度的影响

Fig. 7 Effect of different dosage of dispersant on slurry viscosity

从图 7 可以看出, 分散剂加量对不同盐处理钛白初品浆料黏度影响较大, 分散剂对于提高浆料流动性起着重要的作用。当分散剂的加入量越大, 其对浆料黏度降低效果越显著; 但当分散剂的加入量过大时, 其对浆料黏度降低的效果反而会减弱。原因是随着分散剂 A 加量的增加, 在水中电离出的阴离子浓度增加, 提高了 TiO₂ 颗粒间的排斥力。但是,

分散剂用量过多时, 导致阴离子浓度过大, 压缩双电层厚度, 降低了颗粒间的静电斥力, 反而使浆料黏度增大^[31]。因此, 建议分散剂 A 加量为 0.2%。

2.2.4 不同 pH 值

在分散过程中, 浆料的 pH 值对颗粒的分散效果有较大影响。从上述的试验结果可知, 分散剂 A 的分散效果最佳。因此, 以分散剂 A 为分散剂, 加量为 0.2%, TiO₂ 浓度为 500 g/L, 考察了不同盐处理钛白初品在不同 pH 下的浆料黏度, 结果见图 8。

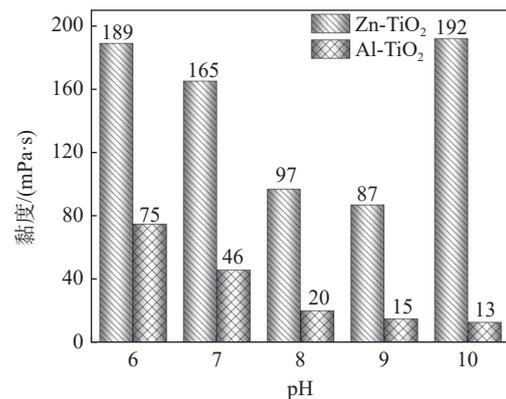


图 8 不同盐处理钛白初品在不同 pH 值下的黏度

Fig. 8 Viscosity of the TiO₂ base particles with different salt treatment at different pH values

从图 8 可以看出, pH 值对不同盐处理钛白初品浆料黏度影响较大, 随着 pH 的增加, 打浆黏度先减少后增加, 而在 pH 为 9 时, 两种盐处理初品浆料黏度最小, 分别为 15、87 mPa·s。这是因为对于钛白粉初品具有一定的等电点, 越靠近等电点黏度越大; 当 pH 超过 9 时, 由于体系中 OH⁻ 离子浓度越来越高, 将对钛白粉颗粒表面的双电层产生副作用, 浆料黏度反而会增加^[32]。因此, 最佳 pH 建议在 9 左右。

2.2.5 Zeta 电位

Zeta 电位是悬浮胶体或颗粒分散的一个非常重要的参数, 与悬浮稳定性和颗粒表面形态密切相关^[33]。Zeta 电位指颗粒表面和溶液之间的有效电势差, 能检测同一溶液中微粒之间的有效电位及作用力^[34]。将锌盐和铝盐处理后的初品进行打浆, 分别测试其 Zeta 电位, 结果表明, 锌盐初品浆料 Zeta 电位为 -23.3 mV, 铝盐初品浆料 Zeta 电位为 -31.2 mV, 铝盐处理初品 Zeta 电位绝对值高于锌盐处理初品。表明钛白初品表面带有负电荷, 并且铝盐处理的初品表面具有更多的电荷, 其表面双电层厚度更大, 具有更优异的分散性。这也是在相同分散剂和打浆浓度下, 铝盐处理的初品浆料黏度远低于于锌盐, 其分散性效果明显优于于锌盐的原因所在。

2.2.6 不同分散剂下的 Zeta 电位

粒子表面 Zeta 电位由粒子带电表面的本质、pH 等因素决定, 试验在浆料黏度、pH 和分散剂含量不变, 分散剂种类改变的条件下进行, 结果如表 2 所示。

依据 GB/T 20099-2006《样品制备粉末在液体中的分散方法》, Zeta 电位绝对值大于 30 mV, 则分散体系稳定^[35]。Zeta 电位绝对值的大小反映了胶粒带电的程度, 其值越高表明胶粒带电越多, 携带同号电荷的粒子之间会由于电荷排斥力的作用稳定悬浮于溶液中, 体系就越稳定。3 种分散剂对钛白粉颗粒表面 Zeta 电位的影响见表 2。由表 2 可知, 不同分散剂对不同盐处理钛白初品的影响不一样, 铝盐的 Zeta 电位绝对值大于 30 mV, 而铝盐的 Zeta 电位绝对值波动较大, 表明铝盐钛白初品分散体系稳定, 锌盐不稳定。

表 2 不同分散剂下不同盐处理钛白初品的 Zeta 电位
Table 2 Zeta potential of titanium dioxide raw material treated with different salts under different dispersants

分散剂	Zn-TiO ₂ Zeta电位/mV	Al-TiO ₂ Zeta电位/mV
硅酸钠	-19.1	-32.4
分散剂A	-39.8	-34.3
分散剂B	-22.3	-31.9

2.2.7 不同 pH 下的 Zeta 电位

用稀碱或稀硫酸将浆料 pH 分别调至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0, 用 Zeta 电位仪测量 Zeta 电位, 绘制 Zeta 电位-pH 曲线, 得到等电点 pH。

从图 9 可以看出, 随着 pH 的增大, 不同盐处理钛白初品的 Zeta 电位绝对值变化趋势不同, 铝盐处理初品随 pH 的增大 Zeta 电位绝对值一直增大, 锌盐处理初品 Zeta 电位绝对值先增大后减小, 最后趋于平缓。表明锌盐处理的初品随着浆料酸碱性的不同, Zeta 电位绝对值变化较大, 使得浆料黏度不利于分散。铝盐处理的初品在碱性条件下表面具有更多的电荷, 其表面双电层厚度更大, 具有更优异分散性。

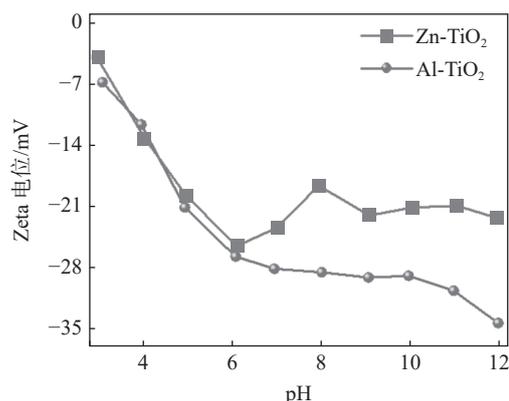


图 9 不同盐处理钛白初品在不同 pH 值下的 Zeta 电位
Fig. 9 Viscosity of the TiO₂ base particles with different salt treatment at different Zeta potential

3 结论

1) 锌盐钛白初品和铝盐钛白初品表面性质差异较大, 通过 SEM、XPS、FTIR、表面能以及热重分析对比不同盐处理钛白初品, 其晶粒尺寸、形态、形貌等表现出不同的表面性能。XPS、红外以及热重等结果都表明铝盐初品的表面羟基数大于锌盐法初品的表面羟基数, 是由于锌盐处理获得的钛白初品球形度好、粒度小, 而铝盐处理的钛白初品呈长条状, 具有更丰富的表面羟基、更高的表面能以及表面发生的解离吸附更多。

2) 不同盐处理钛白初品的水分散性能研究表明, 采用高分子型分散剂 A, 由于双电层理论和空间位阻效应的协同作用, 对铝盐钛白初品和锌盐钛白初品均有较佳的分散效果。分散剂 A 加量为 0.2%, TiO₂ 浓度为 700 g/L 时, 锌盐初品浆料黏度 946 mPa·s, Zeta 电位为 -23.3 mV, 铝盐初品浆料黏度 512 mPa·s, Zeta 电位为 -31.2 mV。表明铝盐初品的浆料黏度更低, 分散性更好, 水润湿分散性更优异。

参考文献

- [1] Mathai S, Shaji P S. Different coating methods of titanium dioxide on metal substrates for orthopedic and dental applications: A review[J]. Asian Journal of Chemistry, 2021, 34(1): 9-17.
- [2] Liang Ying, Huang Guohe, Xin Xiaying, et al. Black titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic removal of pollutants: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112(10): 239-262.
- [3] Rengui G, Zhijuan H, Shanshan L, et al. A novel photoelectrochemical approach for efficient assessment of TiO₂ pigments weatherability[J]. Powder Technology, 2021, 380: 334-340.
- [4] Vyboishchik A V. Production methods temporary methods of production and application of pigments obtained from titanium dioxide[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 451: 012004.
- [5] Lu Ruifang, Sun Qiang, Yang Fang, et al. Study on the effect of aluminum zinc composite salt treatment on the quality of rutile TiO₂[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(3): 14-19.
(路瑞芳, 孙蔷, 杨芳, 等. 铝锌复合盐处理对金红石型 TiO₂ 质量的影响研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(3): 14-19.)
- [6] Wang Z, Chen K, Zhu J, et al. Formation mechanism of rutile in sulfate process[J]. Materials Science and Engineering(IOP Conference Series), 2019, 562: 012002.

- [7] Wu Jianchun, Lu Ruifang, Ma Weiping. Analysis of differences in titanium white treatment between zinc and aluminum salts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(2): 29–32.
(吴健春, 路瑞芳, 马维平. 锌系与铝系盐处理钛白差异分析[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2): 29–32.)
- [8] Khusnun N F, Jalil A A, Abdullah T A T, *et al.* Influence of TiO₂ dispersion on silica support toward enhanced amine assisted CO₂ photoconversion to methanol[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 58: 101901.
- [9] Zhang Yunsheng, Yin Hengbo, Wang Aili, *et al.* Deposition and characterization of binary Al₂O₃/SiO₂ coating layers on the surfaces of rutile TiO₂ and the pigmentary properties[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(4): 1351–1360.
- [10] Liu Jiaqi, Zhang Fengmei, Dou Shengping, *et al.* Adsorption of serine at the anatase TiO₂/water interface: A combined ATR-FTIR and DFT study[J]. Science of The Total Environment, 2022, 807(1): 150839.
- [11] Guo Junhuai, Shen Xingcan, Wu Liyan, *et al.* The accelerated crystal phase transition for rutile titania[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(7): 647–653.
- [12] Hidalgo-Jimenez J, Wang Q, Edalati K, *et al.* Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO₂-ZnO composites by highpressure torsion[J]. International Journal of Plasticity, 2020, 124: 170–185.
- [13] Jin Bin. Discussion on the mechanism of titanium dioxide water dispersion[J]. Paint Industry, 2003(3): 17–19.
(金斌. 钛白粉水分散性机理的探讨[J]. 涂料工业, 2003(3): 17–19.)
- [14] Wang Haibo, Li Li, Luo Zhiqiang, *et al.* Study on the viscosity of zinc salt based titanium dioxide slurry [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(2): 61–65.
(王海波, 李礼, 罗志强, 等. 锌盐类钛白初品浆料黏度研究[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(2): 61–65.)
- [15] Wu Jianchun, Lu Ruifang, Sun Qiang, *et al.* Study on the effect of zinc salt treatment agent dosage on the performance of titanium dioxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 35–39.
(吴健春, 路瑞芳, 孙蔷, 等. 锌系盐处理剂加量对钛白性能的影响研究[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(5): 35–39.)
- [16] Bedri E, Robert A Hunsicker, Gary W Simmons, *et al.* XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation[J]. Langmuir, 2001, 17(9): 2664–2669.
- [17] Manso M, Valadas S, Pessanha S, *et al.* Characterizing Japanese color sticks by energy dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(4): 321–327.
- [18] Krebs F, Höfft O, Endres F. Investigations on the electrochemistry and reactivity of tantalum species in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide using X-ray photoelectron spectroscopy (in situ and ex-situ XPS)[J]. Applied Surface Science, 2023, 608(15): 155130.
- [19] Bruno R, Valérie F, Raphaël E, *et al.* XPS study of Ge-Se-Te surfaces functionalized with organosilanes[J]. Applied Surface Science, 2023, 607(1): 154921.
- [20] Viviana J G, Ester V, Beatriz V, *et al.* Eco-friendly mechanochemical synthesis of titania-graphene nanocomposites for pesticide photodegradation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289(15): 120638.
- [21] Dan M, Tao E, Shuyi Y. Efficient removal of Cu(II) with graphene oxide-titanium dioxide/sodium alginate composite beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106501.
- [22] Chi Mingyang, Sun Xueni, Achintya Sujana, *et al.* A quantitative XPS examination of UV induced surface modification of TiO₂ sorbents for the increased saturation capacity of sulfur heterocycles[J]. Fuel, 2019, 238: 454–461.
- [23] Liu Yongming, Shi Jianyu, Lu Qinqin, *et al.* Research progress of solid surface energy calculation based on Young's equation[J]. Material Guide, 2013, 27(11): 123–129.
(刘永明, 施建宇, 鹿芹芹, 等. 基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 123–129.)
- [24] Qin Sijia, Jin Yuankai, Yin Fuxing, *et al.* Can solid surface energy be a predictor of ice nucleation ability?[J]. Applied Surface Science, 2022, 602: 154193.
- [25] Tanaka T, Takayanagi T. Quantum reactive scattering calculations of H+F2 and Mu+F2 reactions on a new ab initio potential energy surface[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 496(4–6): 248–253.
- [26] Wei X, Jiang S, Klöckner A, *et al.* An integral equation method for the Cahn-Hilliard equation in the wetting problem[J]. Journal of Computational Physics, 2020, 419: 109521.
- [27] Xu Q, Zhao J, Xu H, *et al.* Dispersion of TiO₂ particles and preparation of SiO₂ coating layers on the surfaces of TiO₂[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(sup5): 142–142-S5.145.
- [28] Paramasivam V, Beemaraj R K, Sundaram M, *et al.* Investigate the characterization and synthesis process of titanium dioxide nanoparticles[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 52: 1140–1142.
- [29] Pandey F P, Singh S. Time resolved fluorescence and Raman properties, and zeta potential of zinc ferrite nanoparticles dispersed nematic liquid crystal 4'-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB)[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 315: 113820.
- [30] Fortunato G, Tenucci A, Gottardo L, *et al.* Development of poly-(ethylene terephthalate) masterbatches incorporating highly dispersed TiO₂ nanoparticles: Investigation of morphologies by optical and rheological procedures[J]. European Polymer Journal, 2014, 57: 75–82.
- [31] Kosmulski M, Mączka E. Zeta potential and particle size in dispersions of alumina in 50-50 w/w ethylene glycol-water mixture[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 654: 130168.
- [32] Costello M J, Johnsen S, Gilliland K O, *et al.* Predicted light scattering from particles observed in human age-related nuclear cataracts using Mie scattering theory[J]. Investigative Ophthalmology & Visual Science, 2007, 48(1): 303–312.
- [33] Pazokifard S, Mirabedini S M, Esfandeh M, *et al.* Silane grafting of TiO₂ nanoparticles: dispersibility and photoactivity in aqueous solutions[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(1): 41–47.
- [34] Wan Jiang, Wang Xiaohuan, Liu Zhiyong. Zeta potential study of bentonite water suspension system[J]. Non Metallic Minerals, 2017, 40(4): 23–25.
(万江, 王晓焕, 刘志勇. 膨润土-水悬浮体系的 Zeta 电位研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(4): 23–25.)
- [35] Zheng Caihua. Effect of WD-50 surface modification on zeta potential of powder[J]. China Ceramics, 2014, 50(6): 22–24.
(郑彩华. WD-50 表面改性对粉体 Zeta 电位的影响[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(6): 22–24.)