

锌系和铝系钛白初品的分散性能对比研究

刘 婵¹, 殷鸿尧², 杨 芳¹, 路瑞芳^{1*}

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘 要:选取某硫酸法钛白厂生产的锌系和铝系盐处理金红石初品作为试验原料, 系统研究 TiO_2 浓度、分散体系 pH 和表面吸附的化学成分等因素的变化对锌、铝两系初品悬浊液 zeta 电位的影响规律, 对比分析了锌系和铝系初品分散稳定性的差异。结果表明, 随着稀释浓度增高, 铝系初品分散越来越稳定, 而锌系则逐渐失稳; 分散液 pH 从 4.0 升至 10.0, 铝系初品 zeta 电位较锌系更为显著, 即铝系初品更易分散稳定; 初品表面脱硫和脱羟基后, 铝、锌两系初品的 zeta 电位随 pH 的变化规律没有改变, 证明了表面吸附的化学成分并非构成两系初品分散差异性的原因。通过实验室单一盐处理-煅烧试验, 进一步证明了 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 掺杂是导致初品分散稳定性差异的根本原因, 煅烧温度对初品表面电荷的变化有显著影响, 对铝系初品的影响更显著。

关键词:钛白初品; 锌系盐处理; 铝系盐处理; 分散性能; zeta 电位

中图分类号: TF823, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0039-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.006

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Comparative study of dispersion performance of the zinc and aluminum salt treated rutile titanium dioxides

Liu Chan¹, Yin Hongyao², Yang Fang¹, Lu Ruifang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Polymer Research Institute, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, the effects of TiO_2 concentration, pH of the dispersion system and surface adsorbed chemical ingredients on the zeta potential of the zinc and aluminum salt treated rutile titanium dioxides produced by the manufacturer were systematically studied. The differences of the dispersion stability of the zinc and aluminum salt treated rutile titanium dioxides were compared and analyzed. The results show that with the increase of dilution concentration, the dispersion of aluminum series becomes more and more stable, while that of zinc series becomes unstable. The pH of the dispersion solution increased from 4.0 to 10.0, and the zeta potential of the aluminum series primary product was more significant than that of the zinc series primary product, that is, the aluminum primary product was more easily dispersed and stable. After surface desulphurization and dehydroxylation of primary products, the variation of zeta potential of aluminum and zinc series primary products with pH did not change, which proved that the surface adsorbed chemical ingredients were not the fundamental influencing factors of

收稿日期: 2023-11-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (编号: 22108019)。

作者简介: 刘婵, 1987 年出生, 女, 河南郑州人, 高级工程师, 主要从事钛白工艺优化和新产品开发工作, E-mail: liuc870216@163.com; * 通讯作者: 路瑞芳, 1984 年出生, 河南开封人, 博士, 高级工程师, 主要从事钛资源高效高值化利用研究, E-mail: lulu195658@163.com。

differences of dispersion of the two series primary products. It was further proved that Zn^{2+} or Al^{3+} doping was the root cause of the difference of dispersion stability of the two series primary products through the single salt treatment and calcination test in the laboratory. Moreover, the calcination temperature had a significant effect on the surface charge of the primary products, and the effect on the aluminium series primary product was more significant.

Key words: titanium dioxide primer, zinc series, aluminium series, dispersion property, zeta potential

0 引言

硫酸法作为成熟而广泛应用的颜料级钛白两大生产工艺之一,在国内外目前仍占有较高的市场份额^[1]。影响硫酸法钛白在涂料、造纸、油墨等领域应用性能优劣的关键基础指标为分散性^[2-3]。分散性除了受无机包膜、有机处理和汽粉工艺的影响之外^[4-7],中粉工序也是关键之一,中粉后的初品是否充分分散决定着后续无机包膜、有机处理和汽粉工序的效果优劣^[8-9]。在中粉工序中,通过添加分散剂打浆预分散的方法可以提升和稳定中粉的分散效果,同时降低设备损耗和工序能耗。

按盐处理工艺可将硫酸法钛白分为锌系钛白和铝系钛白两大类,不同的盐处理配方导致其煅烧初品的表面点缺陷、表面电荷、表面吸附状态、表面自由能等性质具有本质差别^[10-14],而这些表面性质决定了初品分散特性的不同,进而导致初品预分散时的分散剂种类、加量和最佳 pH 等工艺参数的不同^[15-16]。因此,不同盐处理配方的初品,其中粉工艺参数和中粉效果差异巨大。据调研可知^[12,16-18],当前行业内铝系初品的中粉打浆浓度(以 TiO_2 的质量浓度计)均在 800 ~ 1 000 g/L 范围内,而锌系初品的打浆浓度一般不超过 450 ~ 500 g/L。硫酸法钛白产品中,锌系钛白中粉打浆浓度低则导致中粉效率低、仪器设备利用率低、砂磨浆料粒度粗等生产负面影响,该技术问题成为国内整个钛白行业的共性难题,目前还未得到有效解决。而且,对锌系和铝系钛白初品的表面性质和分散性的对比研究未有报道,通过提升中粉分散效果来进一步提升产品质量的解决方案缺乏有力的理论和技术支撑。

笔者选择攀枝花某硫酸法钛白生产厂家锌系和铝系两种盐处理的煅烧初品作为试验原料,通过打浆分散的 pH 条件试验、分散浓度条件试验和表面化学成分脱附试验等多手段、多角度系统对比研究了生产现场锌系和铝系钛白初品的分散性能差异。进一步地,对生产现场偏钛酸分别进行实验室锌盐和铝盐单一盐处理和煅烧试验,深入研究了锌盐、铝盐以及煅烧温度对初品在不同 pH 条件下打浆分

散稳定性的影响,能够为提升锌系钛白初品的中粉效率和改善湿磨分散效果提供技术指导,对提升硫酸法钛白产线的“盐处理-煅烧-中粉”的多工序系统控制和综合工序效率具有重要意义。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试验试剂

选取国内某硫酸法钛白生产厂家生产的锌系和铝系盐处理的钛白初品为试验原料,其中盐处理剂留存量分别为:1[#]样($\text{ZnO} = 0.100\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.103\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0.276\%$),2[#]样($\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.297\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.286\%$, $\text{K}_2\text{O} = 0.281\%$);通过扫描电镜+Nano Measurer 1.2 软件综合分析得到 1[#]样的一次粒径为 220.82 nm,2[#]样的一次粒径为 225.39 nm。采用 0.5% 的氢氧化钠溶液和 0.2% 的稀硫酸进行 pH 调节,所用氢氧化钠和浓硫酸均为分析纯。

1.1.2 试验仪器

试验采用的仪器设备如表 1 所示。

表 1 仪器设备
Table 1 Instruments and equipments

名称	型号	厂家
pH计	PHSJ-3F	雷磁
扫描电镜	JSM-7001F	Thermal Field Emission
X射线荧光光谱仪	S8 TIGER	BRUKER
碳硫仪	CS2000	ELTRA
ICP-AES光谱仪	IRIS Intrepid	Thermo Fisher Scientific
zeta电位仪	Nano-ZS90	Malvern

1.2 试验方法

1.2.1 分散体系 pH 条件试验

采用分析天平称取钛白初品 0.040 0 g,用去离子水在 50 mL 规格的烧杯中稀释至 40 mL 并超声 10 min;再取 7 只 50 mL 规格的烧杯并依次编号 1 ~ 7,各取 4.00 mL 悬浊液分别至每个烧杯中并稀释至 40 mL,然后用 0.5% 的 NaOH 溶液或 0.2% 的稀硫酸溶液依次调 pH 至 2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00 和 10.00,超声 10 min 后检测 zeta 电位。

1.2.2 分散浓度条件试验

采用分析天平称取钛白初品 0.040 0 g, 用去离子水在 50 mL 规格的烧杯中稀释至 40 mL 并超声 10 min; 再取 5 只 50 mL 规格的烧杯并依次编号 1~5, 分别取 4.00、8.00、16.00、24.00 mL 和 32.00 mL 悬浊液稀释至 40 mL 并超声 10 min; 分散好的悬浊液检测 zeta 电位和 pH。

1.2.3 表面化学成分脱附试验

1) 表面脱硫试验: 初品表面吸附的硫主要以 SO_3 的形式存在, 添加初品质量分数 1‰ 的氨水对研磨后初品在常温下进行洗涤并过滤, 所得滤饼在马弗炉中 $760\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 300 min, 所得样品检测硫含量和氮含量, 并进行不同 pH 条件下 zeta 电位检测分析。

2) 表面脱羟基试验: 将研磨后初品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中保温 60 min 后, 取出并在干燥器中自然降温, 所得样品进行不同 pH 条件下 zeta 电位检测分析。

1.2.4 煅烧温度条件试验

采用生产现场的偏钛酸, 实验室分别进行 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的单一盐处理, 锌盐盐处理剂加量与生产现场的锌系保持一致 (ZnO/TiO_2 质量分数 0.10%), 铝盐盐处理剂加量与生产现场的铝系保持一致 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 质量分数 0.30%); 采用马弗炉进行静态煅烧, 以拉曼光谱定量检测金红石含量 98.5%~99.5% 为合格标准; 金红石含量合格的初品研磨后检测其 zeta 电位随 pH 的变化趋势。

1.3 表征方法

1.3.1 ZS90 粒度统计方法

准确称取 0.2 g 样品, 加入 50 mL 六偏磷酸钠, 超声 10 min, 然后取 5.0 mL 浆液, 用 50 mL 六偏磷

酸钠溶液稀释, 超声 1~2 min, 再取 5.0 mL 浆液, 用 50 mL 六偏磷酸钠溶液稀释, 超声 1 min。采用 ZS90 粒度仪检测样品粒度。其中, Sample 中的 material 设置为 R- TiO_2 , dispersant 设置为 Water, Temperature 设置为 $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 SEM 粒度统计方法

选择放大倍数 5~7 万倍、分辨率 $1\ 024 \times 768$ 以上的样品 SEM 照片, 采用 Nano Mearsurer 1.2 以上版本的软件进行粒度统计分析。

1.3.3 zeta 电位

称取磨后初品 0.040 0 g, 用去离子水在 50 mL 小烧杯里稀释至 40 mL (稀释 1 000 倍), 超声 10 min 至均匀分散为止。再取 4.00 mL 悬浊液稀释至 40 mL, 超声 10 min 至均匀分散为止。将最终分散好的悬浊液采用 ZS90 进行 zeta 电位分析。

2 结果与讨论

2.1 分散浓度

将产线的锌系和铝系初品分别分散成 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 8×10^{-4} g/L 等五个浓度梯度的分散液, 考察不同分散浓度的分散液 zeta 电位和 pH, 结果如图 1 所示。由结果可知, 在考察浓度范围内, 锌系初品分散液的 pH 保持在 6.25~6.50, 铝系初品分散液的 pH 保持在 6.00~6.50, 两者变化范围均较窄。在 zeta 电位结果中, 电位的绝对值越大, 表明分散越稳定、分散越好。随着分散浓度的升高, 锌系初品的 zeta 电位由 -30 mV 逐步降至 -17 mV 左右, 绝对值逐渐降低, 表明分散越来越不稳定。铝系初品则随着分散浓度的逐步升高, zeta 电位由 -12 mV 左右逐步升至 -27 mV 左右, 绝对值逐渐升高, 表明分散越来越稳定。

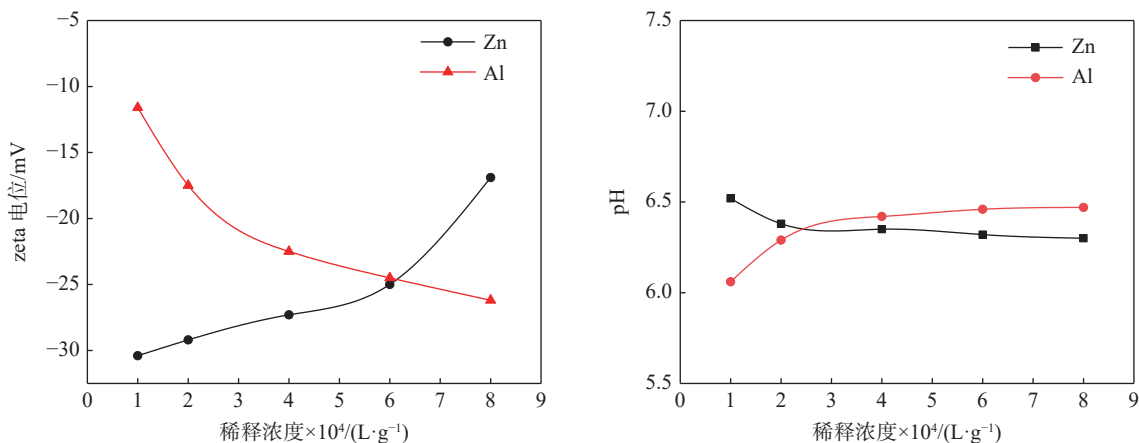


图 1 产线初品分散液的 pH 和 zeta 电位随分散浓度的变化趋势

Fig. 1 Change trends of pH and zeta potential versus dispersion concentration of on-site TiO_2 particles

2.2 分散体系 pH

等电点为分子表面不带电荷时的 pH 值,通过测量与 pH 值相关的 Zeta 电位并确定 Zeta 电位值为零时的 pH 值而获得。由图 2 可知,锌系初品等电点在 pH = 2.8 左右,铝系初品等电点 pH = 4.8 左右,初品粒子表面带负电,碱性物质的加入使粒子表面带更多的负电, zeta 电位绝对值变大;而稀硫酸的加入逐渐中和了表面的负电荷, zeta 电位由负值逐渐变为正值,该过程出现绝对值先减小后增大的趋势。

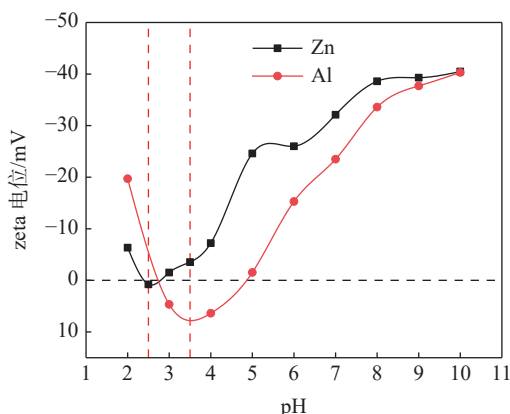


图 2 铝系/锌系盐处理的产线初品分散液 zeta 电位随体系 pH 的变化

Fig. 2 Trend of zeta potential as a function of pH in dispersion of on-site Al/Zn-doped TiO₂ particles

两种初品 zeta 电位均存在极值,但锌系 zeta 电位极值在 0 mV 左右,而铝系在 5 ~ 10 mV。在极值两边,铝系 zeta 电位较锌系随 pH 变化均更大。在 zeta 电位极值点左侧(pH 较低的范围),之所以 zeta 电位突然变化且绝对值升高,极可能是金红石初品晶格中的 K⁺离子在 pH 适当的酸性环境中从晶格中溶出,导致粒子表面本身带更多的净负电,从而导致 zeta 电位发生变化。

选择锌系初品和铝系初品,采用 290 : 340 (TiO₂ : H₂O)的质量比加去离子水进行打浆,采用稀硫酸/氢氧化钠溶液调整体系 pH,按 400 r/min 搅拌 5 h,静置 24 h 后分离取上清液,并进行滤液的阳离子元素检测,结果如表 2 所示。两种初品在 pH = 2.00 和 pH = 3.00 处分别有 Zn²⁺、K⁺,以及 Al³⁺、K⁺的溶出。锌系初品在低 pH 条件下 Zn²⁺和 K⁺的溶出更为明显,但 Zn²⁺溶出随 pH 的变化较 K⁺更明显。铝系初品在低 pH 条件下 Al³⁺存在微量溶出,但 K⁺溶出随 pH 的变化较 Al³⁺更明显。结果表明,在 pH 逐渐降低后,锌系和铝系初品的 zeta 电位改变均与初品表面阳离子的溶出有关,导致初品本身表面带

更多的净负电。

2.3 表面吸附化学成分

2.3.1 硫含量

采用氨水对颗粒表面进行脱硫试验,结果表明锌系和铝系初品表面均存在微量的吸附性 SO₄²⁻,且处理后样品表面不存在残留的氨氮。

根据图 3 结果,锌系初品的 zeta 等电点由脱硫前的 2.8 左右升至脱硫后的 3.1 左右,铝系初品的 zeta 等电点由脱硫前的 4.8 左右升至脱硫后的 5.0 左右,两系初品等电点变化均不显著,而且两系初品的 zeta 电位极值点均较脱硫前向正号方向略微偏移。pH = 10.00 时,锌、铝两系初品的 zeta 电位绝对值分别达到了 46.4 mV 和 45.3 mV 以上,较脱硫前的 40 mV 左右有所提升。

表 2 锌系/铝系盐处理的产线初品不同 pH 条件下离子溶出结果

Table 2 Ion dissolution data of the on-site Al/Zn-doped TiO₂ particles under different pH conditions

初品	pH	w(Zn ²⁺)/%	w(K ⁺)/%	w(Al ³⁺)/%
锌系	2.00	1.800	4.11	
	6.81	0.001	3.00	
铝系	3.01		3.79	0.003
	8.89		2.53	<0.001

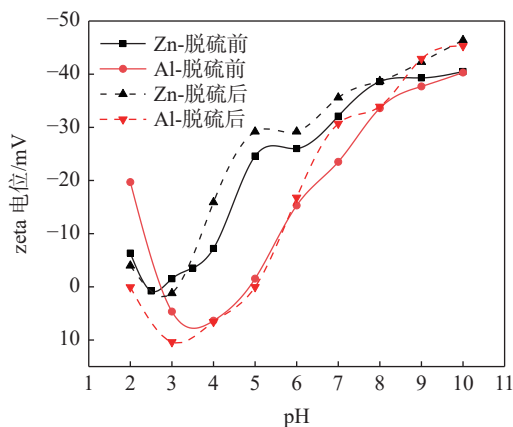


图 3 产线初品脱硫前后初品分散液的 zeta 电位随体系 pH 的变化

Fig. 3 Trend of zeta potential as a function of pH in dispersion of on-site Al/Zn-doped TiO₂ particles after desulfurization

推测原因可能为锌系和铝系初品表面吸附的硫均以 SO₄²⁻或 HSO₄⁻形式存在,该两类离子是初品表面负电荷的组成部分,但其分量占比相对较低,脱硫使得初品表面的负电荷减少,进而导致了分散液的 zeta 电位极值点和初品等电点的相应微弱变化。由于锌元素的电负性(鲍林标度 1.65)强于铝元素(鲍

林标度 1.61), 故锌系初品对 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 的选择吸附性要强于铝系初品^[19], 导致两系初品表面最终残留的 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 含量不同。结果证明, 初品表面的吸附性硫对 zeta 电位有一定影响, 但并非是导致锌、铝两系初品 zeta 电位差异性的本质原因。

2.3.2 表面羟基

如图 4 所示, 脱羟基后, 铝系等电点右移至 $\text{pH}=5.5$ 左右, 锌系仍在 $\text{pH}=4$ 以下, 铝系 zeta 电位仍旧较锌系随 pH 变化更加显著。 $\text{pH}=10.00$ 时, 锌系初品的 zeta 电位绝对值达到了 45.3 mV 以上, 铝系初品的 zeta 电位绝对值达到了 42.6 mV, 较脱羟基前的 40 mV 左右有所提升。证明表面吸附的羟基对分散体系的 zeta 电位有一定影响, 但其相对分量较低, 表明锌系和铝系之间表面电位本质区别并非表面吸附的羟基层导致。

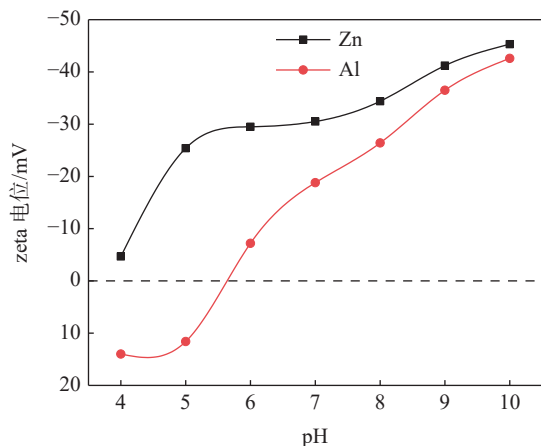
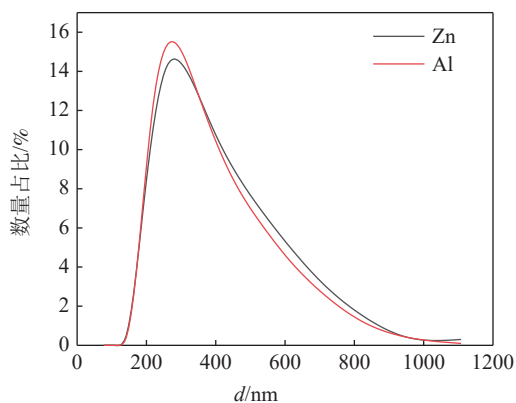


图 4 产线初品脱羟基后初品分散液的 zeta 电位随体系 pH 的变化

Fig. 4 Trend of zeta potential as a function of pH in dispersion of the on-site Al/Zn-doped TiO_2 particles after dehydroxylation



2.4 初品粒径

采用质量分数 5% 的六偏磷酸钠溶液对研磨后的锌系和铝系初品在 100 W 功率条件下超声分散 10 min, 分散液 zeta 电位分别为 -63.5 mV 和 -61.6 mV, 见表 3, 表明分散液稳定性良好。通过 ZS90 检测对比颗粒分散后的平均粒径和粒径分布, 如图 5 所示, 铝系平均粒径稍大, 而铝系初品的粒径数量和强度分布较锌系更为集中。对比两种初品的一次粒径, 两种初品的一次粒径相差约 2%, 而在水溶液中锌系初品的平均粒径团聚度 (Z-Ave/SEM 平均粒径) 为 1.65, 铝系初品的平均粒径团聚度为 1.64, 团聚度相差不到 1%, 前后两种粒径对比结果表明锌系和铝系初品在水溶液中的极限团聚状态差异性不大, 证明粒径并不是导致重力和沉降作用的本质原因。

表 3 产线锌系和铝系初品的团聚粒径检测结果

Table 3 Aggregate particle size data of on-site Al/Zn-doped TiO_2 particles

初品	ZP/mV	Z-Ave/nm	Pk 1 Mean Int/nm	Pk 1 Area Int/%
锌系	-63.5	365.4	435.3	100
铝系	-61.6	370	421.1	100

2.5 煅烧温度

按照 1.2.4 的方法开展实验室单一盐处理试验, 结果如图 6 所示。由结果可知, 在 $\text{pH}=4 \sim 10$ 的范围内, 锌盐初品的 zeta 电位随 pH 变化趋势仍较铝盐初品缓慢, 该结果与生产现场的 K-P-Zn、K-P-Al 混合盐处理剂的锌系和铝系初品对比结果保持一致。通过升高煅烧温度来增加煅烧强度, 会导致初品 zeta 电位略有降低, 且铝盐初品的 zeta 电位降低较锌盐初品更为显著。

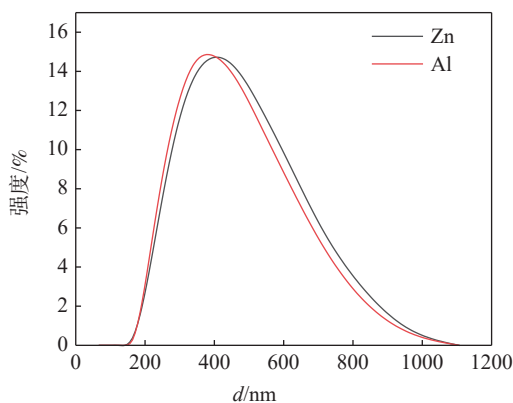


图 5 产线锌系和铝系初品的团聚粒径分布

Fig. 5 Distribution curves of aggregate particle size of on-site Al/Zn-doped TiO_2 particles

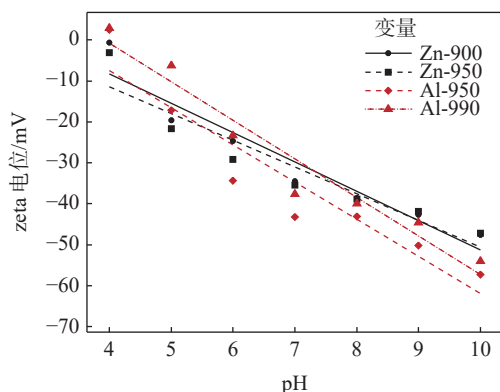


图6 实验室锌/铝单一盐处理初品的 zeta 电位随 pH 变化趋势
Fig. 6 Trend of zeta potential as a function of pH in dispersion of Al/Zn single-doped TiO_2 particles from the laboratory

进一步量化对比 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的单一盐处理初品 zeta 电位随 pH 的变化趋势, 针对上述四个初品

的 zeta 电位和 pH 值数据进行线性回归拟合分析, 结果如表 4 所示。由结果可知, 铝盐初品的常数项和一次项系数绝对值均较锌盐初品整体偏大。常数项的差距大约在 14 ~ 23, Al-950 的一次项系数绝对值差值较锌盐初品高出 2.575 和 1.920, Al-990 的一次项系数绝对值差值分别较锌盐初品的 Zn-900 和 Zn-950 高出 2.256 和 2.911。

整体结果证明了在现场锌盐和铝盐加量条件下, 铝系初品较锌系初品更易分散, 且对煅烧温度更加敏感。这是因为 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的离子半径、电负性等影响掺杂特性的参数各不相同, 该两种离子在 TiO_2 晶格中均为替代掺杂^[12,19], 决定了金红石 TiO_2 初品表面的带电性、化学吸附成分等的本质差异性, 进而导致了锌、铝两系初品的分散 pH 和分散浓度等最佳条件的差异性。

表 4 实验室锌/铝单一盐处理初品 zeta 电位与 pH 的线性拟合结果
Table 4 Linear fitting results of in dispersion of Al/Zn single-doped TiO_2 particles from the laboratory

盐处理剂	加量/%	煅烧温度/℃	金红石含量/%	拟合公式	R-Sq/%
ZnO	0.10	900	99.43	$\text{Zn-900} = 20.44 - 7.165\text{pH}$	92.22
		950	99.47	$\text{Zn-950} = 14.56 - 6.510\text{pH}$	89.15
Al_2O_3	0.30	950	98.67	$\text{Al-950} = 28.90 - 9.085\text{pH}$	89.16
		990	99.24	$\text{Al-990} = 36.98 - 9.421\text{pH}$	94.70

3 结论

1) TiO_2 分散浓度的增加使得铝系初品的 zeta 电位绝对值越来越大, 但锌系初品则越来越小, 证明铝系初品较锌系初品更易达到分散稳定。铝系初品的 zeta 电位随 pH 的变化速率较锌系初品更快, 证明通过调节分散液 pH 的手段能够使铝系初品较锌系初品更快达到分散稳定。

2) 锌、铝两系初品表面吸附的硫、羟基等化学成分对初品分散液的 zeta 电位有一定影响, 脱硫和脱羟基能够一定程度地改善初品的分散性能, 提高初品的分散稳定性, 但脱硫和脱羟基前后 zeta 电位绝对值的变化相对较小, 影响力较弱, 表明了两系初品的分散性能差异性的本质原因并非表面吸附的化学成分。

3) 单一锌盐初品的 zeta 电位随 pH 变化趋势仍较单一铝盐初品缓慢, 与生产现场锌系、铝系初品结果一致。煅烧条件(煅烧温度, 煅烧过程中物料静态或动态等)对初品的表面电荷的变化有显著影响, 且对铝系初品的影响更明显。

4) 分散 pH、分散浓度、表面吸附的化学成分和煅烧条件等因素对初品的分散性能和分散稳定性起到了一定的影响作用, 但 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的掺杂决定着金红石 TiO_2 初品表面的带电性、化学吸附成分等表面性质的差异性, 进而导致了锌、铝两系初品的分散 pH 和分散浓度等最佳条件的差异性。该结论为解决锌系钛白初品中粉效率低、分散效果差的行业共性难题提供了强有力的技术支撑, 对促进硫酸法钛白产业高质量发展具有重要意义。

参考文献

- [1] Bi Sheng. Development and analysis on 2022 titanium dioxide industry in China[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023,

- 44(1): 1–3.
(毕胜. 2022 年中国钛白粉行业发展及分析 [J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(1): 1–3.)
- [2] Dolganov, Aleksei Bishop, Matthew T Chen, *et al.* Rheological study and printability investigation of titania inks for direct ink writing process[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 12020–12027.
- [3] Kumarjyoti Roy, Swapan Kumar Mandal, Md Najib Alam, *et al.* A comparison between polyethylene glycol (PEG) and polypropylene glycol (PPG) treatment on the properties of nano-titanium dioxide (TiO₂) based natural rubber (NR) nanocomposites[J]. *Polym. Bull*, 2016, 73(11): 3065–3079.
- [4] Zhang Y, Yin H, Wang A, *et al.* Evolution of zirconia coating layer on rutile TiO₂ surface and the pigmentary property[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2010, 71(10): 1458–1466.
- [5] Karlsson M C F, Abbas Z, Bordes R, *et al.* Characterisation of silicon, zirconium and aluminium coated titanium dioxide pigments recovered from paint waste[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 162: 145–152.
- [6] Diebold U. The surfacescience of titanium dioxide[J]. *Surface Science Reports*, 2003, 48(5): 53–229.
- [7] Vargas W, Greenwood P, Otterstedt J, *et al.* Light scattering in pigmented coatings: experiments and theory[J]. *Solar Energy*, 2000, 68(6): 553–561.
- [8] Sun Sijia, Ding Hao, Luo Qin. Research on preparation of silica-TiO₂ composite particles through mechanical grinding method and their pigment property[J]. *China Powder Science and Technology*, 2015, 21(4): 76–79,88.
(孙思佳, 丁浩, 罗琴. 机械研磨法制备白炭黑-TiO₂ 复合粉体及颜料性能研究 [J]. 中国粉体技术, 2015, 21(4): 76–79,88.)
- [9] Wu Wangchao, Cui Jian, Jiang Hao, *et al.* Preparation of single particle dispersed titanium dioxide by wet grinding and its influencing factors[J]. *China Powder Science and Technology*, 2018, 24(2): 60–64,80.
(吴王超, 崔健, 江浩, 等. 湿法研磨制备单颗粒分散二氧化钛及其影响因素 [J]. 中国粉体技术, 2018, 24(2): 60–64,80.)
- [10] Elmehasseb I, Kandil S, Elgendy K. Advanced visible-light applications utilizing modified Zn-doped TiO₂ nanoparticles via non-metal in situ dual doping for wastewater detoxification[J]. *Optik*, 2020, 213: 164654.
- [11] Hatta K, Higuchi M, Takahashi J, *et al.* Floating zone growth and characterization of aluminum-doped rutile single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 163(3): 279–284.
- [12] Wu Jianchun, Lu Ruifang, Ma Weiping. Analysis of difference between zinc salt and aluminum salt treated titanium dioxide[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.)
- [13] Chen X, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5018–5019.
- [14] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269–271.
- [15] Kobayashi T. Pigment dispersion in water-reducible paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1996, 28: 79–87.
- [16] Wang Haibo, Li Li, Luo Zhiqiang, *et al.* Research on slurry viscosity of zinc salt initial titanium dioxide[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.)
- [17] Yang Cheng, Wu Jizhong. Applied research on dispersion of titanium dioxide in hydrosolvents[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(3): 28–30.
(杨成, 吴继忠. 钛白初品在水溶剂中的分散性应用研究 [J]. 无机盐工业, 2010, 42(3): 28–30.)
- [18] Wang Yongshan, Dou Jun, Miao Weiran, *et al.* Analysis of post-treatment technology of rutile titanium dioxide[J]. *Modern Chemical Research*, 2021(10): 123–124.
(王永珊, 豆君, 苗委然, 等. 金红石型钛白粉后处理工艺技术分析 [J]. 当代化工研究, 2021(10): 123–124.)
- [19] Liu Rulin. Study of electronic structure and transportation behavior of defects in rutile TiO₂[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018.
(刘汝霖. 金红石型二氧化钛中缺陷的电子结构及其输运性质研究 [D]. 北京: 国防科技大学, 2018.)