

特种染料与颜料

铝包膜 TiO₂ 的膜层结构对颜料性能的影响

周鑫¹, 周春勇², 刘不尽², 纪利俊¹, 陈葵^{1*}

(1. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237; 2. 龙佰四川钛股业有限公司, 四川 绵竹 618200)

摘要: 以偏铝酸钠为包膜剂, 采用液相沉淀法在 TiO₂ 粒子表面包覆氧化铝膜。采用 TEM、SEM、XRF、比表面积分析表征了包膜 TiO₂ 样品的膜层结构, 通过测试其耐候性、光泽度、遮盖率评价了其颜料性能。以 HRTEM 结合晶格计算分析膜层水合氧化铝的晶型, 并考察了包膜过程中 pH 和温度对包膜 TiO₂ 的膜层结构和颜料性能的影响。结果表明, 酸性条件下包膜 TiO₂ 的膜层水合氧化铝为无定形结构, 产品耐候性较优; pH=10.0 时, 膜层水合氧化铝为勃姆石型和拜耳石型混合晶型, 以勃姆石型为主, 产品颜料性能优异; pH>11.0 后, 膜层水合氧化铝为拜耳石型, 产品颜料性能较差。温度升高会增加膜层水合氧化铝的结晶度, 从而提高包膜 TiO₂ 产品的颜料性能。

关键词: 二氧化钛; 氧化铝膜; 晶格间距; 晶型; 颜料性能; 特种颜料

中图分类号: TQ621.12; TQ133.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 10-2149-06

Effect of alumina-coated TiO₂ film structure on its pigmentary properties

ZHOU Xin¹, ZHOU Chunyong², LIU Bujin², JI Lijun¹, CHEN Kui^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Longbai Sichuan Titanium Industry Co., Ltd., Mianzhu 618200, Sichuan, China)

Abstract: TiO₂ particles coated with alumina film were prepared by liquid-phase precipitation method using sodium metaaluminate as coating agent, characterized by TEM, SEM, XRF and specific surface area analyzer, and evaluation of its pigmentary performance was conducted via weather resistance, gloss and coverage rate measurements. The crystalline forms of the alumina film was analyzed by HRTEM in combination with lattice calculation. Meanwhile, the effects of pH and temperature employed during coating process on the film structure and pigmentary properties of alumina-coated TiO₂ obtained were investigated. It was found that the alumina-coated TiO₂ prepared under acidic conditions exhibited good weather resistance with hydrated alumina film being amorphous, while the samples prepared at pH=10.0 displayed excellent pigmentary performance with hydrated alumina film being boehmite and bayerite, mainly boehmite. However, when pH>11.0, the hydrated alumina film was mainly bayerite resulting in poor pigmentary performance. Furthermore, coating temperature increment showed a positive influence on the crystallinity of the hydrated alumina film, thus leading to pigmentary performance improvement of TiO₂ products.

Key words: titanium dioxide; alumina film; lattice spacing; crystal form; pigment properties; special pigment

钛白粉因其化学性能稳定、具有高折射率和理想的粒度分布, 在塑料、涂料、印刷油墨、造纸、橡胶、化纤、化妆品等工业领域中广泛应用^[1]。对 TiO₂ 进行有机膜包覆和无机膜包覆改性, 可以隔绝其颗粒表面的光活性位点与空气的接触, 修整颗粒的表面缺陷, 进一步提高 TiO₂ 产品的光学耐候性能^[2-4]。

TiO₂ 的无机包覆主要以包覆水合氧化铝膜为

主, 氧化铝的反射波长范围宽于钛白粉, 能更多地反射紫外线, 从而提高产品耐候性^[5]。此外, 在漆料中氧化铝与酸性官能团发生化学反应生成铝盐, 盐在水中被解离, 在漆料中形成双电层, 可提高 TiO₂ 在漆料中的分散性^[6]。文献[7-8]在 TiO₂ 表面包覆多孔氧化铝和致密氧化铝来提高产品的耐候性、光泽和分散性; 文献[9-10]采用分别包覆氧化铝膜层、

收稿日期: 2022-03-07; 定用日期: 2022-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220191

作者简介: 周鑫 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: zhouxinecust@163.com。联系人: 陈葵 (1965—), 女, 副教授, E-mail: chenkuiecust.edu.cn。

ZrO₂ 膜层和 AlPO₄ 膜层的方式, 构建 TiO₂ 的多层复合膜包覆, 改进了产品的光泽和耐候性。目前, 对钛白粉表面铝膜包覆的研究多数关注包膜工艺条件与包膜产品颜料性能的关系。

铝包膜 TiO₂ 的膜层薄, 厚度为几纳米到十几纳米, 通常是通过 SEM 观测膜层外貌。现有的研究对铝膜结构的分析是基于在无 TiO₂ 颗粒存在下的偏铝酸钠与硫酸反应所得产物水合氧化铝的晶型, 缺少对包膜 TiO₂ 膜层的晶型结构表征的研究。如张茹慧等^[11]和杨振等^[12]以偏铝酸钠为铝源, 研究在不同 pH 下水解沉淀得到氧化铝水合物的晶型, 并将结论对应到钛白粉的铝膜结构中。

铝包膜 TiO₂ 是在固体颗粒表面沉积形成水合氧化铝的过程, 涉及一个液固悬浮体系中的反应结晶过程, 与偏铝酸钠和硫酸的液液体系的反应结晶过程不同。基于膜层结构的变化, 研究 pH 和温度变化对铝膜层的晶型及膜层完整性的影响, 为提高包膜 TiO₂ 产品性能工艺优化提供理论指导。本文结合 HRTEM 和 Gatan Digital Micrograph 软件计算并分析了水合氧化铝膜层晶体的晶格变化, 实现了对水合氧化铝膜层晶型组成的定性描述, 并将膜层结构与产品颜料性能进行关联。

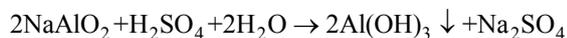
1 实验部分

1.1 试剂

包膜用 TiO₂ 原料为硫酸法钛白粉工艺煅烧后的金红石 TiO₂ 经过打浆分散、湿磨和分级后的料浆, 由龙佰四川钛业有限公司提供。料浆的 pH 为 9.9, 料浆中 TiO₂ 的质量浓度为 320 g/L, 二氧化硅和三氧化二铝(氧化铝)的质量分数分别为 0.22%和 0.25%。

1.2 实验方法

在钛白粉表面包覆铝膜工艺的化学反应式如下所示:



具体操作过程如下: 在带有搅拌装置的 1 L 三口烧瓶中加入 600 mL 质量浓度为 320 g/L 的钛白粉料浆; 将三口烧瓶置于一定温度(50~90 °C)的水浴中, 加入 NaOH 溶液(质量浓度为 280 g/L)调整料浆 pH 至 10.0 (pH 考察范围 3.0~11.0); 以 4.28 mL/min 的流速向三口瓶中加入 30 mL 偏铝酸钠溶液(质量浓度为 100 g/L)和稀硫酸溶液(质量浓度为 190 g/L), 保持体系 pH 不变, 熟化 90 min; 用稀硫酸溶液缓慢调节料浆 pH 至 6.8, 搅拌 30 min。停止反应, 用 50 °C 去离子水对包膜料浆抽滤, 直至滤液中无硫酸根(用质量分数为 10% BaCl₂ 溶液测定)。将滤饼置于 130 °C 烘箱中烘干后研磨, 需将研磨后钛白粉的

粒度控制在 40~70 目。然后对所得样品进行分析。在本实验过程中所使用的硅胶蠕动泵管的内径为 2.0 mm、外径 4.5 mm。

1.3 测试与表征

采用 Zeiss Gemini SEM 300 超高分辨率场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)观察 TiO₂ 粒子形貌和表面包覆情况; 采用 JEOL 2100F 场发射透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察膜层结构; 用 Zetium X 射线荧光光谱仪(XRF)(荷兰帕纳科公司)测定包膜前后样品元素质量分数; 采用 UltraScan VIS 分光测色仪(美国 HunterLab 公司)和 Gardner 4563 微型三角度光泽仪(德国 BYK 公司)测试包膜后样品的遮盖率和 20° 光泽; 采用 Ci 4000 Weather-Ometer 氙灯老化试验机(美国 Atlas 公司)测试包膜后样品的耐候性; 采用 ASAP 2460 比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司)测试钛白粉的比表面积; 采用超高分辨率场发射扫描电子显微镜附带能谱仪(EDS, 德国卡尔蔡司公司)分析 TiO₂ 粒子表面包覆膜层的铝元素分布。

1.4 产品颜料性能测定

耐候性和遮盖率分别按照 GB/T 1865—1997 和 GB/T 5211.17—1988 进行测试, 根据 GB/T 9754—2007 对样品进行 20° 光泽的测试。

钛白粉的耐候性评价指标为保光率。将样品涂膜的初始光泽设定为 100%, 每隔 8 h 测试得到的涂膜的光泽数据与初始光泽数据的比值定义为保光率。

2 结果与讨论

2.1 包膜 pH 对包膜 TiO₂ 的膜层结构及颜料性能的影响

2.1.1 包膜 TiO₂ 的膜层结构

表 1 为不同包膜 pH 下所得包膜 TiO₂ 样品的氧化铝质量分数。

表 1 不同包膜 pH 下包膜前后 TiO₂ 样品的氧化铝质量分数
Table 1 Alumina mass fraction of TiO₂ samples obtained before and after coating at various pH

pH	w(Al ₂ O ₃) ^① /%	
	包膜前 TiO ₂	包膜后 TiO ₂
3.0	0.25	1.12
4.0	0.25	1.09
5.0	0.25	1.15
6.0	0.25	1.18
7.0	0.25	1.21
8.0	0.25	1.19
9.0	0.25	1.16
10.0	0.25	1.15
11.0	0.25	1.15

①通过 XRF 测定。

由表 1 可见, 不同包膜 pH 下所得包膜 TiO₂ 样品的氧化铝质量分数都较原料中氧化铝质量分数有大幅度的提高。图 1 分别为 pH=4.0 和 pH=10.0 时所得两组铝包膜 TiO₂ 样品的 EDS 图。由图 1 可知, 钛白粉表面覆盖有 Al、O 元素, 且分布均匀。图 2 为包膜 pH 分别为 4.0、8.0 和 10.0 的铝包膜 TiO₂ 样品的 TEM 图。可以看出, TiO₂ 粒子表面均有膜层包覆。结合表 1、图 1 和图 2 可以判定, 钛白粉表面包覆了一层水合氧化铝膜。

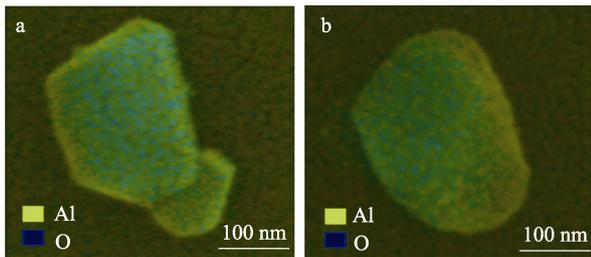
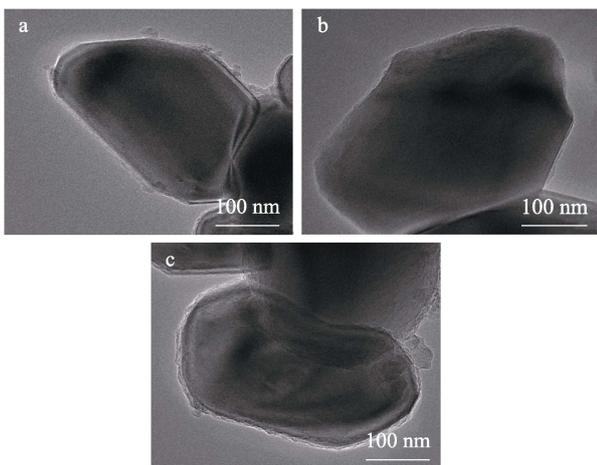


图 1 pH=4.0 (a) 和 pH=10.0 (b) 时铝包膜 TiO₂ 的 EDS 图
Fig. 1 EDS images of alumina-coated TiO₂ samples obtained at pH=4.0 (a) and pH=10.0 (b)



a—pH=4.0; b—pH=8.0; c—pH=10.0

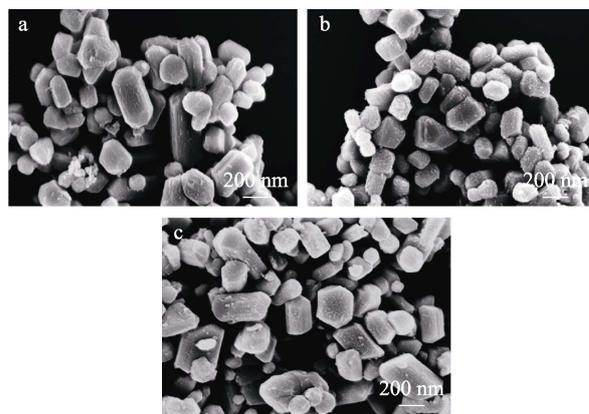
图 2 不同包膜 pH 下铝包膜 TiO₂ 样品的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of alumina-coated TiO₂ samples obtained at various pH

根据前人的研究^[13], pH 在 3.0、8.0 和 10.0 时, 水合氧化铝开始以不同的晶型形式存在, 所以, 选取了 pH=4.0、8.0 和 10.0 这 3 个 pH 点的样品进行测试。图 3 为包膜 pH 分别为 4.0、8.0 和 10.0 时得到的铝包膜 TiO₂ 的 SEM 图。可以看出, pH=4.0 (图 3a) 时 TiO₂ 粒子表面包覆的水合氧化铝膜层平整光滑。在 pH=8.0 (图 3b) 和 pH=10.0 (图 3c) 时 TiO₂ 粒子表面开始出现颗粒状的水合氧化铝晶体。

通常采用 X 射线衍射仪分析材料的晶型组成, 通过对材料点阵平面间距及衍射强度与标准物相衍射数据的比较, 确定材料中存在的晶型。但是由于

包膜钛白粉的表面膜层很薄, 水合氧化铝含量很少, 采用 XRD 分析无法找到相对应的水合氧化铝的峰型, 因而, 无法判断包覆水合氧化铝的晶型。目前, 已有文献对不同 pH 下钛白粉表面铝膜晶型的分析, 都是基于对偏铝酸钠与硫酸的化学反应结果, 即偏铝酸钠与稀硫酸反应体系在不同 pH 下得到的水合氧化铝晶型。偏铝酸钠与硫酸反应的空白实验表明, 在反应 pH 为 3.0、10.0 和 11.0 时, 水合氧化铝以不同的晶型形式存在^[12]。同时结合产品颜料性能的变化, 本文重点对这 3 个 pH 下样品的 HRTEM 图做了晶格计算分析。



a—pH=4.0; b—pH=8.0; c—pH=10.0

图 3 不同包膜 pH 铝包膜 TiO₂ 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of alumina-coated TiO₂ samples obtained at various coating pH

采用 HRTEM 分析方法, 通过高倍 TEM 记录钛白粉表面水合氧化铝膜层的晶格条纹, 利用 Gatan Digital Micrograph 软件计算其晶格间距 d 值, 并与标准水合氧化铝晶体的衍射数据相比较, 进而确定其晶型^[14-15]。图 4 为包膜 pH=10.0 时同一包膜 TiO₂ 样品不同位置的膜层水合氧化铝的膜层晶格条纹图。

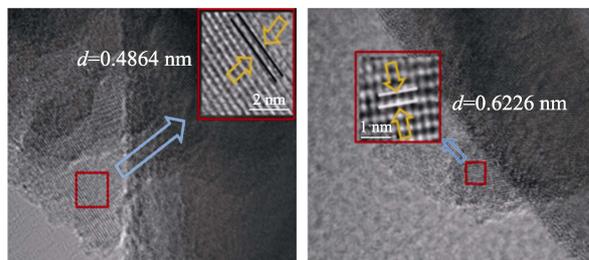


图 4 包膜 pH=10.0 的铝包膜 TiO₂ 样品表面铝膜不同位置的晶格条纹图

Fig. 4 Lattice fringe pattern of alumina film of alumina-coated TiO₂ sample obtained at pH=10.0

由图 4 经过分析计算得出左图的 d 值为 0.4864 nm, 右图的 d 值为 0.6226 nm。对比 XRD 数据库的数据, 拜耳石型水合氧化铝的 d 值为 0.4825 nm,

勃姆石型水合氧化铝的 d 值为 $0.6116 \text{ nm}^{[16]}$ 。由此可见, 当包膜 $\text{pH}=10.0$ 时, 钛白粉表面包覆的水合氧化铝膜层的晶型既有拜耳石型也有勃姆石型, 主要以勃姆石型为主, 为复合晶型膜层。

图 5 为包膜 $\text{pH}=11.0$ 时所得 TiO_2 样品的膜层晶格条纹图。

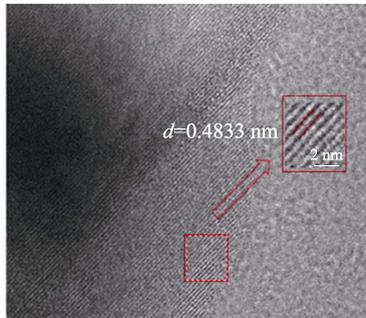


图 5 包膜 $\text{pH}=11.0$ 的铝包膜 TiO_2 样品表面铝膜的晶格条纹图

Fig. 5 Lattice fringe pattern of alumina film of alumina-coated TiO_2 sample obtained at $\text{pH}=11.0$

由图 5 经过分析计算得出 d 值为 0.4833 nm 。对比 XRD 数据库的数据, 拜耳石型水合氧化铝的 d 值为 0.4825 nm , 由此可见, 当包膜 $\text{pH}=11.0$ 时钛白粉表面包覆的水合氧化铝膜层的晶型为拜耳石型。

$\text{pH}=3.0$ 时包膜 TiO_2 样品的 HRTEM 图中没有晶格条纹, 故 $\text{pH}=3.0$ 时包膜 TiO_2 样品表面铝膜为无定形结构。

图 6 为不同包膜 pH 下铝包膜 TiO_2 样品的 BET 比表面积变化。

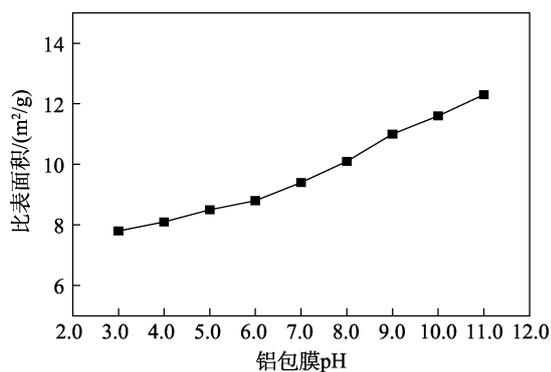


图 6 不同包膜 pH 下铝包膜 TiO_2 样品的比表面积
Fig. 6 Specific surface area of alumina-coated TiO_2 samples obtained at various pH

如图 6 所示, 总体上随着包膜 pH 的增加, 所得铝包膜 TiO_2 样品的比表面积增加。在包膜 $\text{pH}=3.0\sim 6.0$ 时, 铝包膜 TiO_2 比表面积无明显增加, 维持在一个较低的水平, 结合 SEM (图 3a) 和晶型分析可知, 此时钛白粉表面包覆的铝膜主要以无定形为主,

膜层结构相对致密; 当 $\text{pH}>6.0$ 后, 铝包膜 TiO_2 比表面积随着包膜 pH 的增加出现明显增加, 结合 SEM (图 3b、c) 和晶型 (图 4) 分析可知, 此阶段非晶态氢氧化铝向勃姆石型水合氧化铝和拜耳石型水合氧化铝转化^[13,17], 至 $\text{pH}=11.0$ 转化为拜耳石型 (图 5), 此时铝包膜 TiO_2 比表面积增至最大值。由此可见, 晶体结构的水合氧化铝膜层的比表面积大于无定形水合氧化铝膜层的比表面积, 说明无定形水合氧化铝膜层孔洞少、结构相对致密。

2.1.2 包膜 TiO_2 样品的颜料性能

图 7 是铝包膜 TiO_2 样品的 20° 光泽和遮盖率变化量 [以包膜 $\text{pH}=10.0$ 的包膜样品的遮盖率为基准, Δ 遮盖率 = 样品遮盖率 - 标样 ($\text{pH}=10$) 遮盖率]。

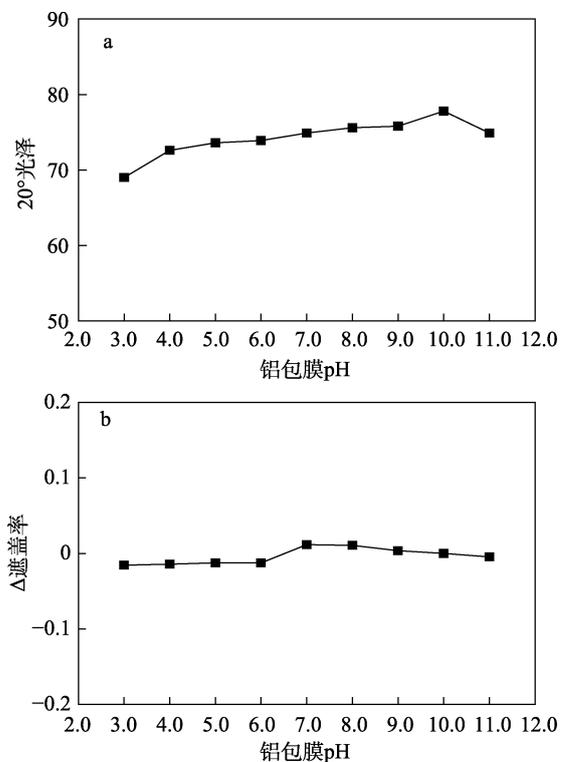


图 7 pH 对铝包膜 TiO_2 样品 20° 光泽 (a) 和遮盖率 (b) 的影响

Fig. 7 Effects of pH on the gloss (a) and coverage (b) of alumina-coated TiO_2 samples

由图 7 可见, 包膜样品的 20° 光泽随 pH 增加呈先升后降趋势, 当 $\text{pH}=7.0\sim 10.0$ 时包膜样品的分散性好, 光泽度较高, 颜色性能优异, 在 $\text{pH}=10.0$ 时所得铝包膜 TiO_2 的 20° 光泽达到最大值, 说明具有勃姆石型和拜耳石型水合氧化铝混合晶型膜层的样品光泽高。当 $\text{pH}=11.0$ 时样品的光泽开始降低, 此时包覆膜层为拜耳石型水合氧化铝, 表明拜耳型水合氧化铝会影响铝包膜 TiO_2 样品的分散性, 继而影响其颜料性能。 $\text{pH}<7.0$ 时, 铝包膜 TiO_2 样品遮盖率

变化量不大; pH=7.0 时, 铝包膜 TiO₂ 样品的遮盖率有所提高。这是因为, 此时水合氧化铝开始以勃姆石型包覆在钛白粉表面, 提高了产品的分散性和颜料性能^[18]。总体来看, pH=10.0 时产品颜色性能优异; pH>11.0 后, 颜色性能较差。

图 8 是不同包膜 pH 下铝包膜 TiO₂ 样品的保光率随时间的变化曲线。

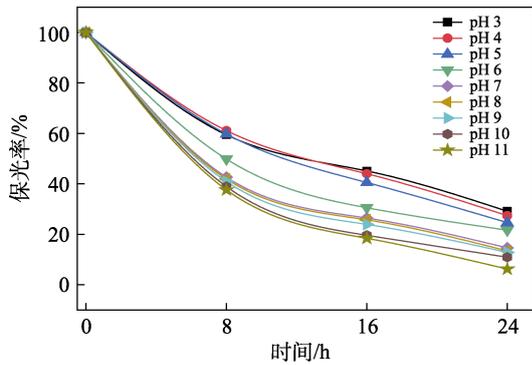


图 8 pH 对铝包膜 TiO₂ 样品耐候性的影响

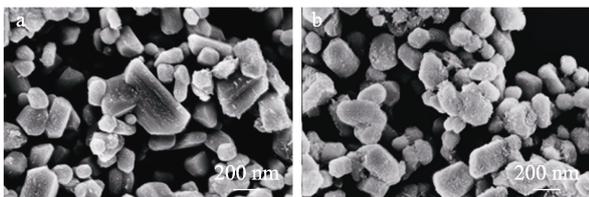
Fig. 8 Effect of pH on the weather resistance of alumina-coated TiO₂ samples

由图 8 可以看出, 在 pH=3.0~6.0 的酸性环境时样品的保光率 (即耐候性) 相对较优, 此时水合氧化铝以无定形结构包覆在钛白粉颗粒表面。结合 TEM 图可知, 无定形结构水合氧化铝膜较为紧密完整, 耐候性优异; 在 pH>7.0 后, 以勃姆石型和拜耳石型水合氧化铝包覆在颗粒表面, 结合 TEM 图可见, 膜层结构的平整和连续性略差, 样品的耐候性相应降低。

2.2 包膜温度对包膜 TiO₂ 的膜层结构及颜料性能的影响

2.2.1 包膜 TiO₂ 的膜层结构

图 9 是包膜 pH=10.0, 包膜温度分别为 60 和 80 °C 时所得铝包膜 TiO₂ 样品的 SEM 图, 此时 TiO₂ 粒子表面包覆的铝膜晶型以勃姆石型为主。



a—60 °C; b—80 °C

图 9 不同包膜温度铝包膜 TiO₂ 样品的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of alumina-coated TiO₂ samples obtained at different temperatures

由图 9 可见, 与 60 °C 相比, 80 °C 时 TiO₂ 粒子表面包覆的水合氧化铝晶体颗粒明显, 粒子表层很

粗糙。随着水合氧化铝在 TiO₂ 粒子表面的堆积, 所有粒子边角圆润, 说明膜层厚度增加, 勃姆石型水合氧化铝的结晶度提高^[19]。

2.2.2 包膜 TiO₂ 样品的颜料性能

图 10 是不同包膜温度对铝包膜 TiO₂ 样品的 20° 光泽和遮盖率变化量的影响 [以包膜温度为 60 °C 包膜样品的遮盖率为基准, Δ 遮盖率=样品遮盖率-标样 (温度 60 °C) 遮盖率]。

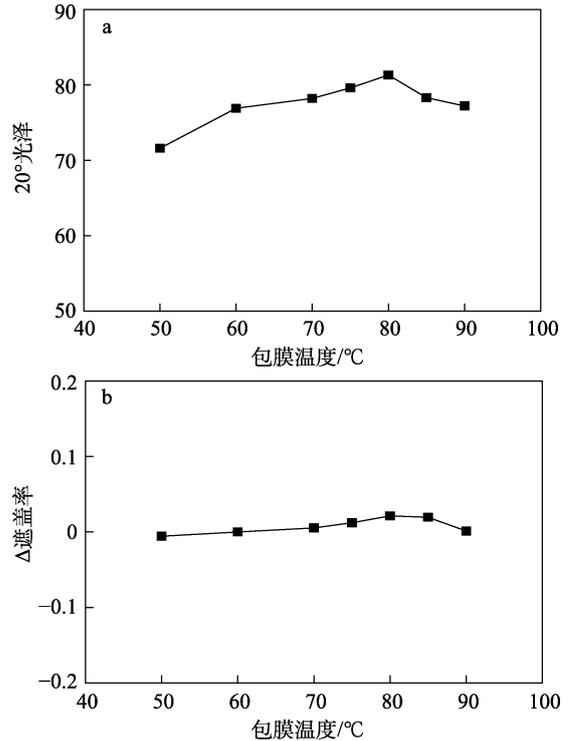


图 10 包膜温度对铝包膜 TiO₂ 样品 20° 光泽 (a) 和遮盖率 (b) 的影响

Fig. 10 Effects of temperature on the gloss (a) and coverage rate (b) of alumina-coated TiO₂ samples

由图 10 可以看出, 包膜样品的 20° 光泽随温度增加而升高, 在 80 °C 时所得包膜 TiO₂ 的 20° 光泽达到最大值, 样品的遮盖率随温度升高逐渐升高。从 80 °C 开始, 样品的光泽与遮盖率均开始降低。这是因为, 温度升高, 水合氧化铝的结晶度提高, 膜层表面的粗糙度增加^[20], 导致包膜 TiO₂ 样品的光泽和遮盖率有所降低。

图 11 为不同包膜温度下铝包膜 TiO₂ 样品的保光率变化。由图 11 可以看出, 高温段样品的保光率优于低温段样品的保光率。对于水合氧化铝结晶过程, 温度升高有利于小晶粒的溶解和大晶粒的生成, 有利于提高勃姆石型水合氧化铝的结晶度^[21] (图 9), 80 °C 时包膜 TiO₂ 样品的膜层厚, 耐候性提高。总体来看, 升高温度能提高包膜 TiO₂ 产品的颜色性能。

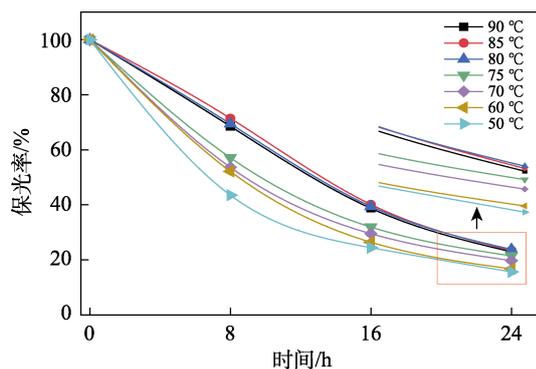


图 11 反应温度对样品耐候性的影响

Fig. 11 Effect of reaction temperature on the weather resistance of samples

3 结论

(1) 研究建立了基于 HRTEM 结合晶格计算分析包膜 TiO₂ 膜层晶型的方法。通过分析可知, pH=3.0 时的铝包膜 TiO₂ 产品的表面铝膜为无定形结构; pH=10.0 时的铝包膜 TiO₂ 产品的表面膜层水合氧化铝为勃姆石型和拜耳石型的混合晶型, 以勃姆石型水合氧化铝为主; pH=11.0 得到的膜层水合氧化铝为拜耳石型。同时, 包膜 pH 影响包膜 TiO₂ 膜层的致密性。

(2) 在 pH=3.0~6.0 的酸性环境中, 包膜 TiO₂ 产品的耐候性较优; pH=7.0~10.0 时包膜 TiO₂ 产品的分散性好, 颜料性能优异; pH>11.0 后所得样品颜料性能有所降低。

(3) 包膜温度会影响包膜 TiO₂ 的铝膜层结构, 温度升高, 铝膜层厚度增加, 样品颜料性能提高, 80 °C 时所得样品的耐候性最佳。

参考文献:

- [1] LI H (李辉), LENG Y M (冷莹梦), MA C P (马长坡), *et al.* Modified titanium dioxide powder by fluorine-hydrovinyl polysiloxane and investigation on its superhydrophobic properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1813-1818.
- [2] ZHANG Y R (张玉荣), YIN L H (尹礼华), ZHOU C Y (周春勇), *et al.* A comprehensive utilization of resources by inorganic coating and salt treatment: CN108314081A[P]. 2018-07-24.
- [3] AMANO F, NAKATA M, ASAMI K, *et al.* Photocatalytic activity of titania particles calcined at high temperature: Investigating deactivation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 579(Complete): 111-113.
- [4] WANG Q Q (王钦清), WANG C X (王潮霞). Surface modification of titanium dioxide chromogenic particles used in E-ink surface and study of its dispersancy[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(4): 338-341, 412.
- [5] SURIYE K, PRASERTHDAM P, JONGSOMJIT B. Control of Ti³⁺ surface defect on TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysis[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(8): 3849-3855.
- [6] SHARMA M K. Surface phenomena and latexes in water-borne coatings and printing technology[M]. New York: Springer, 1995.
- [7] JACOBSON H W. Alumina coated TiO₂: EP0084965A[P]. 1983-11-22.
- [8] BAIDINSA, DIEBOLD M P. High gloss durable TiO₂ pigment: US5554216A[P]. 1996-09-10.
- [9] TEAR B, STRATTON J. Titaniumdioxide pigments with improved gloss and/or durability: EP1381652A[P]. 2004-05-12.
- [10] MORI K, TSUJI M, UEDA T, *et al.* Color and gloss evaluation of titanium dioxide coating for acrylic resin denture base[J]. *Journal of Prosthodontic Research*, 2015, 59(4): 249-253.
- [11] ZHANG R H (张茹慧), ZHOU D L (周大利), JIANG F Z (蒋凤舟), *et al.* Structure characteristics of hydrated alumina coated on titanium dioxide and its effect on water dispersibility of titanium dioxide[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium (钢铁钒钛)*, 2016, 37(3): 35-40, 47.
- [12] YANG Z (杨振), YANG N (杨妮), PENG X B (彭学斌), *et al.* Study on effect of pH value on crystalline and morphology of aluminum hydroxide[J]. *Yunnan Metallurgy (云南冶金)*, 2021, 50(2): 42-46.
- [13] YANG Y Y (杨岳洋), JIANG S A (江书安), LI J J (李建军), *et al.* Influence of pH on crystal form of aluminum hydroxide[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2017, 49(11): 39-41.
- [14] PENN R L, BANFIELD J F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(5/6): 871-876.
- [15] WANG B, ZHAO F, DU G, *et al.* Boron-doped anatase TiO₂ as a high-performance anode material for sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16009-16015.
- [16] YAN J G (闫晋钢), ZHAO J (赵杰), AI Y (艾勇), *et al.* Spectroanalysis of materials in alumina production[J]. *Light Metals (轻金属)*, 2001, (2): 14-17.
- [17] DU X L (杜雪莲), SUN Y Z (孙耀祖). Influence of pH value on crystal structure and microstructure of aluminum hydroxide[J]. *Journal of Zhengzhou University: Engineering Science (郑州大学学报:工学版)*, 2011, 32(5): 38-41, 45.
- [18] DONG X B, SUN Z M, JIANG L, *et al.* Investigation on the film-coating mechanism of alumina-coated rutile TiO₂ and its dispersion stability[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(8): 1982-1988.
- [19] KANG C L (康春雷), LI C Z (李春忠), WANG Z T (王志庭), *et al.* Morphology and mechanism of rutile titanium dioxide powder coated by aluminium oxide[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (华东理工大学学报)*, 2001, 27(6): 631-634.
- [20] ZHANG J G (张继光). Catalyst preparation process technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2004.
- [21] ZHANG D S (张登松), MA H B (马寒冰), SHI L Y (施利毅). Study on surface coating of rutile nanosized TiO₂ particles[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2003, 32(6): 1-5.