

# 影响钛白粉在涂料中光泽度的因素分析

邹勇<sup>1</sup>, 李纲<sup>1</sup>, 李礼<sup>1</sup>, 柯良辉<sup>2</sup>, 陈新红<sup>2</sup>

(1. 重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; 2. 攀钢集团重庆钛业有限公司, 重庆 401319)

**摘要:** 针对国内外钛白粉在应用性能上的差异, 采用 SEM、TEM、EDS、XPS 和 FTIR 等分析手段对不同钛白粉产品 GT1、GT2 和 MT 的微观结构进行表征, 研究钛白粉在涂料中光泽度的影响因素。结果表明, MT 粒径集中分布在 0.1 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.249  $\mu\text{m}$ ; 表面包膜完整度高, 包膜层厚度为 1.2 ~ 4.5 nm; 表面羟基含量较高, 吸油量和比表面积低, 在涂料中的分散性较好。正是因为国外钛白粉 MT 的表面结构优于 GT1 和 GT2, 从而使得 MT 在涂料中的光泽度高于国内钛白粉产品 GT1 和 GT2。

**关键词:** 二氧化钛; 表面结构; 光泽度; 包膜完整度; 粒径

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0033-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Analysis of factors affecting the gloss of titanium dioxide in coatings

Zou Yong<sup>1</sup>, Li Gang<sup>1</sup>, Li Li<sup>1</sup>, Ke Lianghui<sup>2</sup>, Chen Xinhong<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;  
2. Chongqing Titanium Industry Co., Ltd., Pangang Group, Chongqing 401319, China)

**Abstract:** Aiming at the differences in the application performance of titanium dioxide at home and abroad, the morphology of different titanium dioxide products including GT1, GT2 and MT were analyzed by SEM, TEM, EDS, XPS and FTIR. The influencing factors of the glossiness of titanium dioxide in coatings were studied. The results show that the MT particle size is centrally distributed in the range of 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ , with a mean particle size of 0.249  $\mu\text{m}$ . The MT surface envelope has a high degree of integrity, with the thickness of the envelope layer ranging from 1.2 to 4.5 nm. The MT surface has a high hydroxyl content, with low oil absorption and specific surface area, and good dispersion in the coating. This is because the surface structure of foreign titanium dioxide MT is better than that of GT1 and GT2, so that the gloss of MT in coatings is higher than that of domestic titanium dioxide products GT1 and GT2.

**Key words:** titanium dioxide, surface composition, gloss, envelope integrity, particle size

## 0 引言

钛白粉被认为是目前性能最好、应用最广、用量最大的一种白色颜料, 被广泛用作涂料、橡胶、塑料、造纸等领域的颜料填料<sup>[1-3]</sup>。尤其是在涂料工业中, 钛白粉的用量占比很大。钛白粉作为涂料中的填料, 因其良好的光学性能, 在白色漆中的占比高

达 10% ~ 30%, 是涂料中应用最为广泛的白色颜料。涂料干燥后的涂膜光泽是涂料基本性能的重要指标之一, 高光泽涂料备受用户的青睐<sup>[4]</sup>。目前, 我国已成为全球最大的钛白粉生产国和消费国, 2022 年钛白粉产量达 386.1 万 t, 但是高端钛白粉依然靠进口。而国内外钛白粉在应用性能上差异较大, 为了提高国内钛白粉的应用性能, 笔者通过对国内外钛白粉

表面结构的分析,找出影响钛白粉在涂料中光泽度的因素,来指导高端产品的开发。

近年来,钛白粉在涂料中的应用光泽度得到了关注。在金红石型  $\text{TiO}_2$  表面进行  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  包膜,不仅提高了钛白粉的颜料性能,还使二氧化钛颗粒的分散性和防紫外线性能得到了改善<sup>[5-8]</sup>。Ge<sup>[9]</sup> 等用聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯包覆  $\text{TiO}_2$ ,并分析其颜料性质和在甲苯中的分散性稳定性。杨振<sup>[10]</sup> 等利用硅铝锆对钛白粉进行三元包膜,能够显著提高钛白粉在应用体系中的光泽度,其质量和应用性能达到国际知名产品的水平。邵国雄<sup>[11]</sup> 等利用无机包膜使在  $\text{TiO}_2$  颗粒周围表面和有机树脂之间形成一道屏蔽网提供最强大的光化学保护性和稳定性,通过促进减少有机树脂的降解,从而引起涂料漆膜光泽度上升。傅正彦<sup>[4]</sup> 等将钛白粉应用到醇酸树脂涂料基础清漆液中,考察了钛白粉的粒径、表面处理方式、吸油量、颜料的分散性及颜料体积浓度对该应用体系下光泽的影响,发现钛白粉吸油量高,涂膜的光泽度则越低,分散细度越低,漆膜的光泽也会越高。彭毅<sup>[12]</sup> 等采用氯化法钛白粉分析讨论了不同 PVC 浓度对丙烯酸涂料应用性能的影响,发现涂膜光泽度随着 PVC 浓度增加先降低后升高,在 PVC 浓度为 30% 附近能获得中等光泽。关于二氧化钛表面处理的研究较多,但从钛白粉表面结构去分析其对光泽度影响的研究较少。笔者系统地从钛白粉表面结构去分析对涂料中光泽度的影响,为生产出高性能钛白粉提供一种思路,从而提高国内钛白粉产品在市场上的竞争力。

为了对比国内外不同钛白粉产品的表面结构对其在涂料应用体系中光泽度影响的变化规律,笔者收集了国内钛白粉产品 GT1, GT2 和国外钛白粉产品 MT,研究了三种钛白粉的表面形貌与结构,从表面结构去分析不同钛白粉在涂料中光泽度的差异。

## 1 试验部分

### 1.1 材料和试剂

GT1 和 GT2 为国内不同品牌的氯化法金红石型钛白粉; MT 为国外美礼联钛业股份有限公司生产的氯化法金红石型钛白粉。

### 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, ThermoFisher ESCALAB Xi<sup>+</sup>, 碳标准为 284.8 eV)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 2 C)和透射扫描电镜(日本, JEOL JEM-

F200)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,将 0.01 g 样品和 0.5 g KBr 粉末一起在玛瑙研钵中研磨 5 min,然后在压片机上压片备用,压力为 10 MPa。比表面积  $S_{\text{BET}}$  测定在比表面与孔径分布仪(北京贝士德计量检测中心)上进行。

样品在油性体系中光泽度检测:①称取 60 g 样品、40 g 浆料和 100 g 打磨珠于玻璃瓶中,制成待测样品,在振荡器中振荡 30 min;②称取 21 g 油性浆料于玻璃瓶内,加入振荡后的样品 9 g,混合之后再振荡 5 min;③用滴管取一定量的样品,使用自动涂膜仪在纸板上进行涂膜,干燥后利用光泽度仪进行 60°下光泽度检测。

吸油量测定:将试样置于平板上,用滴定管滴加精制亚麻仁油,每次加油量不超过 10 滴,加完后用调刀压研,使油渗入样品,继续以此速度滴加至油和试样形成团块为止。从此时起,每加一滴后需用调刀充分研磨,当形成稠度均匀的膏状物,恰好不裂不碎,又能黏附在平板上时,即为终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径分析

GT1, GT2 和 MT 的 SEM 形貌及粒径分布如图 1 所示。SEM 显示样品颗粒呈不规则球状,粒径小的颗粒,球形度较好,而粒径大的颗粒,球形度较差,部分颗粒有团聚现象。采用 Nana measure 对 4 万倍放大倍数的 SEM 图片进行了粒径大小统计,统计颗粒个数为 256, GT1 的颗粒粒径分布在 0.1 ~ 0.4  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.241  $\mu\text{m}$ , 粒径分布集中; GT2 颗粒粒径分布在 0 ~ 0.6  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.235  $\mu\text{m}$ , 粒径分布较为分散, 0 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  和 0.5 ~ 0.6  $\mu\text{m}$  范围内有少量分布,且团聚现象也比较明显; MT 颗粒粒径分布在 0.1 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 0.249  $\mu\text{m}$ , 粒径分布集中。

### 2.2 微观形貌分析

图 2 为不同钛白粉产品的 TEM 和 EDS。由图 2(a) 可以看出, GT1 表面有一层包覆层且不均匀,只有标记处有一点膜层,厚度为 1.4 ~ 2.9 nm。图 2(b) 为 GT2 的 TEM 形貌,显然 GT2 表面膜层相较于 GT1, 大部分被无机膜层所包覆,膜层厚度分别为 1.5 ~ 2.6、1.5 ~ 4.4 nm 和 2.2 ~ 2.8 nm, 且不均匀。对于 GT2, 在放大倍数为 10 nm 的 TEM 图中,可以看到一点絮状物,可能是因为氧化铝的均相沉淀导致膜层中存在水合氧化铝的聚集体。图 2(c) 为 MT 的 TEM 形貌,相较于 GT1 和 GT2, MT 无机

膜层更为连续且致密但不均匀, 有连续膜层的厚度分别为 3 ~ 4.5 nm 和 1.2 ~ 2.3 nm, 且氧化铝在二氧化钛颗粒表面发生了均相沉淀, 形成了大量絮状和不规范的氧化铝聚集物。GT1, GT2 和 MT 的 TEM 放大图片显示包膜层并没有出现明显的晶格条纹, 说明氧化铝是通过无定形水合氧化铝包覆在

二氧化钛颗粒表面。相较于 GT1 和 GT2, MT 表面形成的氧化铝膜层更加连续且致密, 但絮状物相较于前两种样品更多。EDS 分析表明, 不同产品的 Al 含量有所差异, GT1、GT2 和 MT 的 Al 元素占比分别为 1.45 %、2.59 %、1.99 %, 表明不同钛白粉产品进行无机处理时, 氧化铝的包膜量不同。

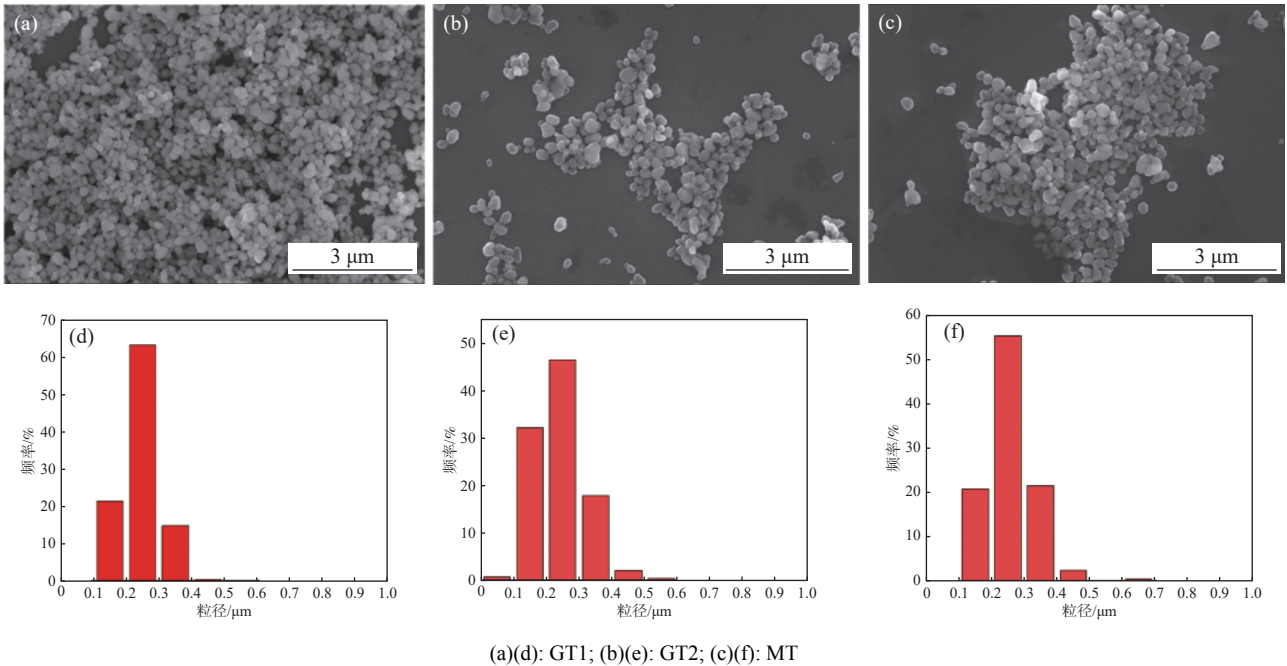


图 1 不同钛白粉样品的 SEM 图片及粒径分布  
Fig. 1 SEM images and particle size distributions curves of different titanium dioxide samples

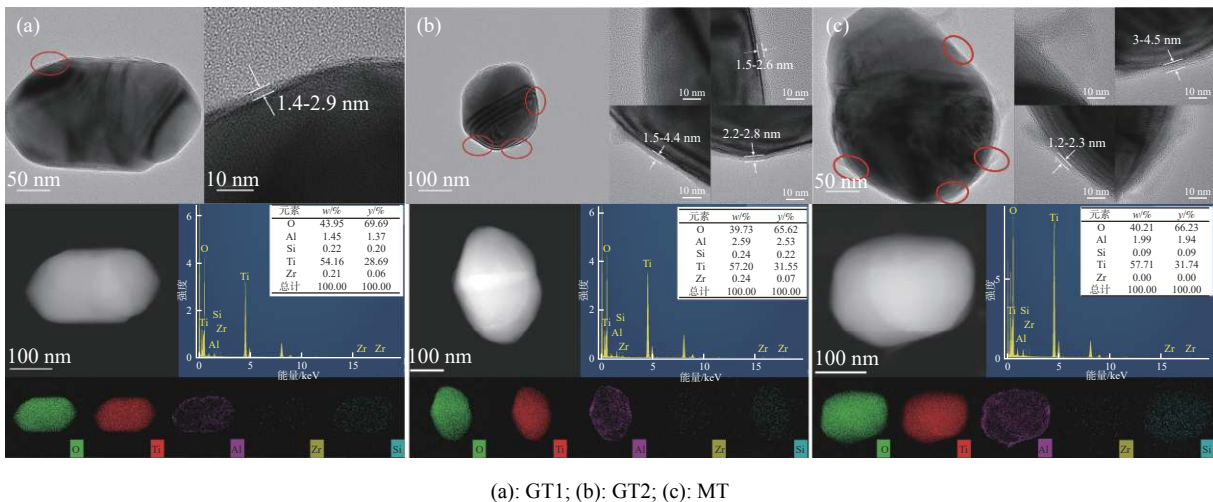


图 2 不同钛白粉样品的 TEM 和 EDS  
Fig. 2 TEM and EDS images of different titanium dioxide samples

### 2.3 FTIR 分析

GT1、GT2 和 MT 的红外光谱如图 3 所示。3 461 cm<sup>-1</sup> 左右的宽吸收峰归因于样品表面羟基的伸缩振动<sup>[13]</sup>; GT1 和 MT 分别在 2 922、2 850 cm<sup>-1</sup> 和 2 930、2 852 cm<sup>-1</sup> 处出现了两条谱带, 归因于有

机处理剂中的 C-H 振动, 有机处理剂的加入能够改变钛白粉的表面性质, 提高在涂料中的分散性, 这可能会使 GT1 和 MT 的涂膜光泽度高于 GT2; 1 638 cm<sup>-1</sup> 附近的宽吸收峰归因于样品表面所吸附水和氢氧化物的 O-H 弯曲模式<sup>[14]</sup>; 1 066 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰归因于

样品 Al-O 键的伸缩振动<sup>[15]</sup>;由 EDS 表面元素分析可知,因 GT1、GT2 和 MT 表面铝包覆量的不同,导致 Ti-O 键的吸收峰发生了不同程度的位移,GT1、GT2 和 MT 的 Ti-O 键的伸缩振动分别对应 747、797  $\text{cm}^{-1}$  和 779  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰。

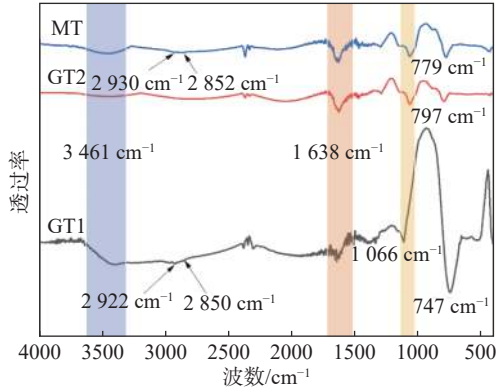


图 3 不同钛白粉样品的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of different titanium dioxide samples

2.4 XPS 分析

GT1、GT2 和 MT 的 XPS 谱如图 4 所示。EDX 能谱扫描结果与 XPS 全谱(图 4(a))得到的结果一致,样品中存在 O、Ti、Al、Zr 元素。由图 4(b)、(c)、

(d) 可知,样品的 O 1s 可分峰拟合为三个峰,分别对应于不同化学组成的 O 原子,以 GT1 为例,529.61 eV 处的峰对应于  $\text{TiO}_2$  晶格中的 Ti-O 键,在 530.77 eV 处的峰为样品表面羟基(Ti-OH),在 531.9 eV 的峰则归属于 Al-O 键,与 FTIR 分析结果相结合,氧化铝膜层通过 Al-O-Ti 键与  $\text{TiO}_2$  颗粒结合。由图 4(e)可以得到不同样品的 Ti 2p 谱,GT1 的 Ti  $2p_{3/2}$  和 Ti  $2p_{1/2}$  的结合能分别为 458.40 eV 和 464.05 eV,GT2 为 457.85 eV 和 463.25 eV,MT 为 457.95 eV 和 463.75 eV,与金红石型  $\text{TiO}_2$  的 Ti  $2p_{3/2}$  和 Ti  $2p_{1/2}$  的结合能 458.6、464.4 eV<sup>[13]</sup> 相比,GT1、GT2 和 MT 因为颗粒表面有氧化铝膜层,使得 Ti 2p 结合能减小。GT1、GT2 和 MT 的 Al 2p 结合能如图 4(f) 所示,分别为 74.19、73.65、73.55 eV。

GT1、GT2 和 MT 表面羟基个数如表 1 所示<sup>[16]</sup>,分别为 2.37、3.00、3.19 个/ $\text{nm}^2$ 。结合后文所测不同样品的应用光泽度来看,随着样品表面羟基个数的增大,其在涂料中的光泽度也变大,可能是因为表面羟基含量越高,样品在涂料中分散得越好。

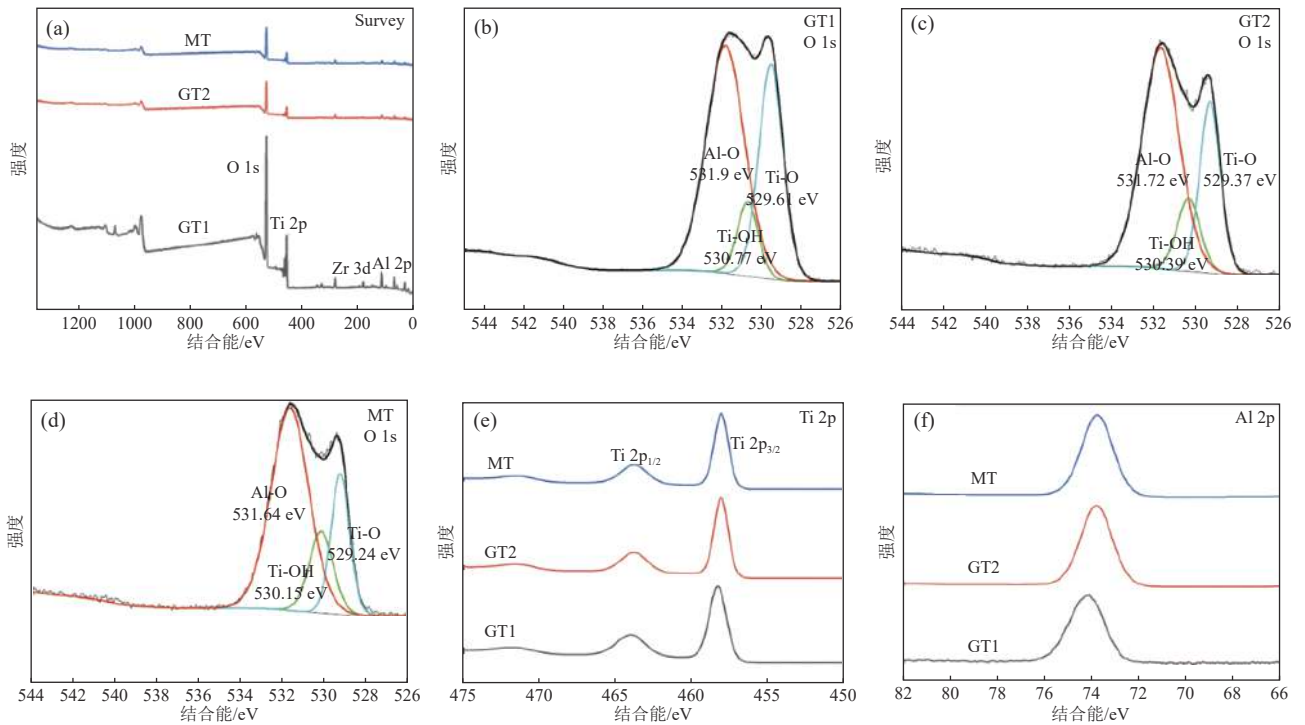


图 4 不同钛白粉样品的 X 射线光电子能谱

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of different titanium dioxide samples

2.5 光泽度分析

GT1、GT2 和 MT 在涂料中的光泽度变化如

图 5 所示,在常规应用浓度为 18% 时,光泽度大小顺序为  $\text{MT} > \text{GT1} > \text{GT2}$ ,它们的光泽度不同是因为

表面结构带来的影响。由前文 TEM 分析得到, MT 颗粒表面无机包膜完整度明显高于 GT1 和 GT2, 因为 MT 表面氧化铝膜层的完整性, 使得 MT 颗粒的光散射能力相较于 GT1 和 GT2 提升得更多, 所以 MT 在应用体系中的光泽度高于 GT1 和 GT2。样品颗粒的团聚也会影响光泽度, 从 TEM 分析得到, GT2 表面包膜完整度高于 GT1 的, 但由粒径统计分析得到 GT2 颗粒在 0.1 ~ 0.2 μm 范围内的占比高于 GT1、GT2 发生团聚的程度大于 GT1, 颗粒团聚会影响样品在有机溶剂的分散性, 进而导致在涂膜过程中形成不平整的漆膜, 从而导致涂膜光泽度低。利用 Nana measure 软件计算得出的 GT1、GT2 和 MT 的平均粒径分别为 0.241、0.235、0.249 μm, 发现样品平均粒径越接近 0.25 μm, 其光泽度越高。

表 1 不同钛白粉样品的表面氧化物

Table 1 Surface oxygen species of different titanium dioxide samples

| 样品名称 | Ti-OH结合能/eV | 表面羟基个数/(个·nm <sup>-2</sup> ) |
|------|-------------|------------------------------|
| GT1  | 530.77      | 2.37                         |
| GT2  | 530.39      | 3.00                         |
| MT   | 530.15      | 3.19                         |

由图 5 还可以得到, 对于 GT1, 随着浓度的增加, 涂膜光泽度呈先增大后减小的趋势, 浓度为 18% 时达到最大。在该条件下, GT1 涂膜含有的粒子数较多, 散射光也越多, 对光的散射能力较大, 相应地涂膜光泽度就高。对于 GT2, 在低浓度下涂膜光泽度较高, 可能是因为在低浓度下 GT2 与应用体系相容性更好, 使得涂膜过程中漆膜平整, 相应的涂膜光泽度也高。随着浓度的增大, GT2 涂膜光泽度呈下降的趋势。随着浓度的增大, MT 的涂膜光泽度却无明显变化, 可能原因在于 MT 包膜程度比 GT1 和 GT2 完整。GT1、GT2 和 MT 在高浓度下的涂膜光泽度都较低, 原因在于在高浓度下粒子数较多, 粒子间距离减少, 当粒子间距小于入射光波长的一半时, 它就失去了单个小粒径的光学效果, 产生粒子密集现象, 降低了光的散射效果, 使散射能降低, 最终导致在高浓度下涂膜光泽度较低。

通过 BET 多点法测得 GT1、GT2 和 MT 的比表面积如表 2 所示, 分别为 15.5、13.9、12.1 m<sup>2</sup>/g。随着样品比表面积的增大, 样品在涂料中的光泽度呈下降的趋势, 原因在于样品比表面积越大, 在涂料中需要越多的溶剂来润湿分散, 导致钛白粉在涂料

中的分散性降低, 使涂料干燥成膜后漆膜不均匀, 从而导致涂膜光泽度低。GT1、GT2 和 MT 的吸油量和分散性由表 2 所示, 它们的吸油量无显著差异, 对应用光泽度影响不大; 从样品在涂料中的分散性来看, MT 的分散性最小, 使得 MT 涂膜光泽度较 GT1 和 GT2 高。

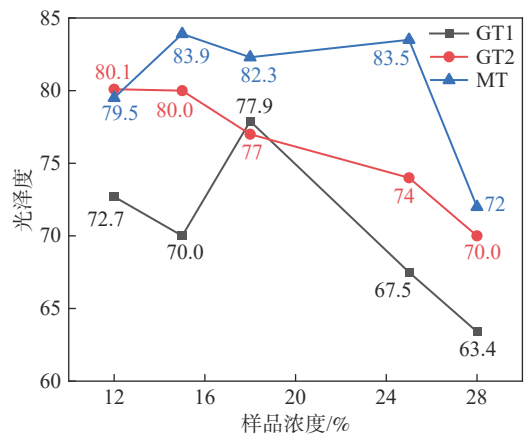


图 5 不同钛白粉在应用体系中光泽度变化趋势  
Fig. 5 Trend of gloss variation of different titanium dioxide in the application system

表 2 不同钛白粉比表面积和吸油量数据

Table 2 Specific surface area and oil absorption of different titanium dioxide

| 样品名称 | 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 100 g吸油量/g | 分散性/μm |
|------|---|------------|--------|
| GT1  | 15.5                                    | 19.1       | 11.7   |
| GT2  | 13.9                                    | 19.0       | 18.3   |
| MT   | 12.1                                    | 19.7       | 10     |

### 3 结论

通过对国内外钛白粉产品 GT1、GT2 和 MT 的表面结构分析, 发现国外钛白粉产品 MT 因为其粒径适中, 包膜较完整, 添加了有机处理剂以及分散性和比表面积低, 使得它的应用光泽度高于国内钛白粉产品 GT1 和 GT2。SEM 和 TEM 表明, MT 粒径分布较为集中且颗粒表面形成了连续致密的膜层。FTIR 和 XPS 分析得到, 样品表面氧化铝膜层是通过 Al-O-Ti 键与二氧化钛颗粒相结合; 样品涂膜光泽度与表面羟基含量呈正相关。不同样品浓度涂膜光泽度测试结果表明, MT 的涂膜光泽度高于 GT1 和 GT2, 且在低浓度范围内光泽度变化不大。MT 在涂料中的分散性和比表面积较小, 同样使得 MT 的涂膜光泽度较高。综上所述, 钛白粉的表面结构

(粒径、包膜完整度和表面羟基含量等) 对其在涂料中的光泽度有显著影响, 在钛白粉生产过程中, 通过改变钛白粉的表面结构是一种提高钛白粉应用光泽度的有效手段。

## 参考文献

- [ 1 ] Wei B X, Zhao L, Wang T J, *et al.* Photo-stability of TiO<sub>2</sub> particles coated with several transition metal oxides and its measurement by rhodamine-B degradation[J]. *Adv. Powder Technol*, 2013, 24(3): 708–713.
- [ 2 ] Godnjavec J, Zatre J, Znoj B, *et al.* Investigation of surface modification of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of polyacrylic composite coating[J]. *Prog. Org. Coat*, 2014, 77(1): 47–52.
- [ 3 ] Fotou G P, Kodas T T, Anderson B. Coating titania aerosol particles with ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> in a gas-phase process[J]. *Aerosol Sci. Tech*, 2000, 33(6): 557–571.
- [ 4 ] Fu Zhengyan, Liang Yan. Effects of properties of titanium dioxide on the gloss of coatings[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2022, 48(6): 43–45.  
(傅正彦, 梁艳. 钛白粉性能对涂膜光泽度的影响 [J]. *化工设计通讯*, 2022, 48(6): 43–45.)
- [ 5 ] Godnjavec J, Zatre J, Znoj B, *et al.* Investigation of surface modification of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of polyacrylic composite coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(1): 47–52.
- [ 6 ] Zhang Y, Yin Hengbo, Ren Min, *et al.* Deposition and characterization of binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> coating layers on the surfaces of rutile TiO<sub>2</sub> and the pigmentary properties[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(4): 1351–1360.
- [ 7 ] Zhang Y, Yin H, Wang A, *et al.* Evolution of zirconia coating layer on rutile TiO<sub>2</sub> surface and the pigmentary property[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71(10): 1458–1466.
- [ 8 ] George J, Gopalakrishnan C C, Manikuttan P K, *et al.* Preparation of multi-purpose TiO<sub>2</sub> pigment with improved properties for coating applications[J]. *Powder Technology*, 2021, 377: 269–273.
- [ 9 ] Ge C, Wang A, Yin H. Encapsulation of TiO<sub>2</sub> particles with polystyrene and polymethyl acrylic acid and the pigmentary performances[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(4): 1384–1390.
- [ 10 ] Yang Zhen, Wang Guilin, Li Haiyan, *et al.* The application and performance analysis on chloride-route titanium oxide coated with silicon, aluminum and zirconium[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2017, 46(6): 43–47.  
(杨振, 王桂林, 李海艳, 等. 硅铝锆三元包膜氯化法钛白粉应用性能分析 [J]. *云南冶金*, 2017, 46(6): 43–47.)
- [ 11 ] Shao Guoxiong, Wu Tingting, Yan Yugang, *et al.* Production of titanium dioxide pigments with high gloss[J]. *Coating Technology & Abstracts*, 2016, 37(7): 43–46.  
(邵国雄, 吴婷婷, 晏育刚, 等. 提高涂料专用钛白粉光泽的技术现状研究 [J]. *涂料技术与文摘*, 2016, 37(7): 43–46.)
- [ 12 ] Peng Yi, Long Xiang, Li Haiyan, *et al.* The effect of chloridized titanium dioxide pigment volume concentration on application performance of acrylic acid coating[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2017, 46(4): 54–57.  
(彭毅, 龙翔, 李海艳, 等. 氯化法钛白粉颜料体积浓度对丙烯酸涂料应用性能影响 [J]. *云南冶金*, 2017, 46(4): 54–57.)
- [ 13 ] Shen L, Cao W, Wang A, *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub>@AlOOH@polymethyl acrylic acid nanocomposites and the impact of layer structure on color scheme, photocatalytic activity, and dispersion stability[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(50): 21811–21821.
- [ 14 ] Cao W, Wang A, Yin H. Preparation of TiO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>@MAA nanocomposites and impact of layer structure on pigmentary performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263: 124403.
- [ 15 ] Liu Y, Zhang Y, Ge C, *et al.* Evolution mechanism of alumina coating layer on rutile TiO<sub>2</sub> powders and the pigmentary properties[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(16): 7427–7433.
- [ 16 ] Li L, Wang L, Chen Xinhong, *et al.* The synthesis of bayberry-like mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres by a kinetics-controlled method and their hydrophilic films[J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2020, 22(5): 969–978.