

文章编号: 1673-3193(2024)05-0654-13

振动流化原子层沉积反应器微纳米颗粒的 流化特性研究及包覆性能测试

牛炳康^{1,2}, 李瑞瑞³, 袁博⁴, 巢征驿^{1,2}, 康宏源^{1,2}, 郭婧^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051;
3. 山西北化关铝化工有限公司, 山西 运城 044500; 4. 鄂尔多斯市碳中和研究应用有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要: 原子层沉积可在亚纳米甚至更小尺度范围实现对微纳米颗粒表面的精准调控, 但传统静态原子层沉积反应器很难实现大量微纳米颗粒的改性, 针对该问题本文自主搭建了内径为26 mm、高为350 mm的振动流化原子层沉积反应器以实现微纳米颗粒的批量化精准改性。微纳米颗粒易团聚难流化, 要实现均匀沉积首先需解决微纳米颗粒均匀流化的问题, 本文选取粒径为20 nm的TiO₂和SiO₂颗粒以及粒径为600 μm的树脂颗粒研究其在自制振动流化床反应器内的流态化行为。初始床层高度为15 mm时, 由于聚团间黏性力的差异, 稳定流化时TiO₂床层压降较高、床层膨胀率低, 为鼓泡流化, SiO₂床层压降较低、床层膨胀率高, 为散式流化。通过SiO₂颗粒示踪流化实验推断纳米颗粒团聚体流化过程中处于不断破裂和聚并的动态变化中。振动能够改善纳米颗粒流化过程中的沟流、结块现象, 促进聚团破碎, 降低颗粒最小流化速度, 有助于提升气固接触效率。为检验自制原子层沉积反应器对纳米颗粒的包覆性能, 在最优流化条件下以TiCl₄和H₂O为前驱体, TiO₂纳米颗粒为基底, 80 °C下原子层沉积得到致密、均匀的无定型TiO₂薄膜屏蔽颜料TiO₂的光催化活性, 提升其耐候性。30次原子层沉积循环后, 无定型TiO₂薄膜厚度达3.11 nm, 其光催化活性较锐钛型TiO₂抑制了约90%, 光催化活性屏蔽效果显著。实验结果说明自制振动流化原子层沉积反应器可实现微纳米颗粒的精准改性, 具有良好的应用前景。

关键词: 微纳米颗粒; 原子层沉积; 振动流化; 光催化

中图分类号: TQ021

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.05.012

引用格式: 牛炳康, 李瑞瑞, 袁博, 等. 振动流化原子层沉积反应器微纳米颗粒的流化特性研究及包覆性能测试[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(5): 654-666.

NIU Bingkang, LI Ruirui, YUAN Bo, et al. Study on fluidization characteristics and coating performance of micro-nano particles in a vibration fluidized atomic layer deposition reactor[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(5): 654-666.

Study on Fluidization Characteristics and Coating Performance of Micro-Nano Particles in a Vibration Fluidized Atomic Layer Deposition Reactor

NIU Bingkang^{1,2}, LI Ruirui³, YUAN Bo⁴, CHAO Zhengyi^{1,2}, KANG Hongyuan^{1,2}, GUO Jing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China;

收稿日期: 2024-01-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21808214); 山西省回国留学人员科研资助项目(2023-126); 山西省留学回国人员择优资助项目(20220013)

作者简介: 牛炳康(1998-), 男, 硕士生, 主要从事光催化研究。

通信作者: 郭婧(1988-), 女, 副教授, 博士, 主要从事纳米颗粒流态化、微纳米颗粒改性的研究。E-mail: guojing0519@nuc.edu.cn.

3. Shanxi Beihua Guanlv Chemical Co., Ltd., Yuncheng 044500, China;

4. Ordos Carbon Neutralization Research and Application Co., Ltd., Ordos 017000, China)

Abstract: Atomic layer deposition can achieve precise control of the surface of micro-nano particles in the sub-nanometer or even smaller scale. However, it is difficult to achieve the modification of a large number of micro-nano particles in the traditional static atomic layer deposition reactor. In order to solve this problem, a vibration fluidized atomic layer deposition reactor with an inner diameter of 26 mm and a height of 350 mm was built in this paper to realize the batch and precise modification of micro-nano particles. Micro-nano particles are easy to agglomerate and difficult to fluidize. In order to achieve uniform deposition, it is necessary to realize the uniform fluidization of micro-nano particles first. In this paper, TiO_2 and SiO_2 particles with a particle size of 20 nm and resin particles with a particle size of 600 μm were selected to study their fluidization behavior in our home-made vibration fluidized bed reactor. When the initial bed height was 15 mm, due to the difference of viscous force between the agglomerates, TiO_2 had higher bed pressure drop and lower bed expansion rate than SiO_2 during the fluidization, which showed agglomerate bubbling fluidization, and SiO_2 bed pressure drop was low, bed expansion rate was high, SiO_2 showed agglomerate particulate fluidization. The SiO_2 particle tracer fluidization experiments show that during fluidization nanoparticle agglomerates are in a dynamic change of rupture and aggregation. Vibration can reduce the channeling and agglomeration in the fluidization process of nanoparticles, promote the breakup of agglomerates, reduce the minimum fluidization velocity of particles, and help to improve the gas-solid contact efficiency. In order to test the coating performance of the home-made atomic layer deposition reactor on nanoparticles, under the optimal fluidization conditions, at 80 °C using TiCl_4 and H_2O as precursors, deposition dense and uniform amorphous TiO_2 film on TiO_2 nanoparticles. The amorphous TiO_2 film can suppress the photocatalytic activity and improve the weatherability of TiO_2 pigment. After 30 cycles, the thickness of amorphous TiO_2 film is about 3.11 nm, and its photocatalytic activity is about 90% lower than that of anatase TiO_2 , and the photocatalytic activity suppression is remarkable. It is shown that a home-made vibration fluidized atomic layer deposition reactor can achieve precise modification of micro-nano particles with good application prospects.

Key words: micro-nano particles; atomic layer deposition; vibro-fluidization; photocatalysis

0 引言

微纳米颗粒及界面因其尺寸小,比表面积大等特点,相较于大尺度材料往往具有更加优异的物理化学特性,被广泛用于催化、涂层、电子等领域^[1-5]。为进一步提升微纳米颗粒的使用性能通常需对其进行表面涂层改性,这种特殊核壳型结构的微纳米颗粒并不是各材料原有属性的简单叠加,而是通过包覆层改变核体表面电荷、官能团和反应特性等,赋予材料新的化学、光、电、磁等性能^[6]。化学气相沉积法以及传统液相法只能在1~100 nm尺度或更大尺度范围内对微纳米颗粒进行修饰^[7-8],无法实现亚纳米甚至更小尺度范围内的调控,表界面处的特殊效应难以彰显。原子层沉积(ALD)是由化学气相沉积演变而来的一种

薄膜制备技术,该方法特有的表面自限性,可通过控制ALD循环次数在原子和分子尺度上精确控制改性物的沉积量和沉积厚度。利用ALD制备的沉积粒子尺寸小、分布均匀、负载量高度可控,其特殊的表界面效应可使材料性能展现出意想不到的提升效果。传统ALD技术主要是针对平板基底的静态操作,对颗粒均匀包覆受前驱体扩散的限制,处理量有限^[9]。颗粒流态化因其具有良好的气固接触效率、较高的传质传热速率而被广泛应用于粉体处理。将颗粒流态化与ALD技术结合,可实现微纳米颗粒的批量化精准改性^[10]。但微纳米颗粒粒径小,易团聚,在传统流化床中很难流化^[11]。为了改善微纳米颗粒的流化状态,人们采用机械振动^[12-13]、搅拌^[14]、磁场^[15]、声场^[16]、电场^[17]、离心场^[18]等方法辅助流化。利用磁场、声

场或电场辅助微纳米颗粒流化需要颗粒具有磁性或较苛刻的条件来形成声场或电场,具有一定的局限性^[19-22]。赵之端等^[23]研究了SiO₂、TiO₂、Al₂O₃这3种不同黏性纳米颗粒在振动条件下的流态化行为,黏性较大的TiO₂、Al₂O₃颗粒表现为聚团鼓泡流化,黏性较小的SiO₂颗粒床层膨胀率较高,表现为聚团散式流化,研究表明振动能够降低临界流化速度,改善纳米颗粒低流速流化的沟流、裂隙现象,并具有促进聚团破碎和密实化的双重作用,但不同纳米颗粒要想达到最佳流化质量,需探索最优的振动参数。Yang等^[24]研究发现SiO₂、TiO₂、ZnO这3种纳米颗粒在振动作用下的流态化质量更均匀,床层更松散。振动流化因其对颗粒类型没有限制,在消除沟流和破碎团聚体等方面具有优势,简单且容易实现,因而被认为是提高微纳米颗粒流态化质量的有效手段^[25]。Azizpour等^[26]使用三甲基铝为铝源,利用振动辅助流化床原子层沉积反应器在TiO₂纳米颗粒上均匀沉积了厚度可控的Al₂O₃薄膜,进行10个ALD循环后,TiO₂的光催化活性基本被屏蔽。Guo等^[27-28]利用振动流化原子层沉积反应器,在TiO₂纳米颗粒表面沉积得到均匀、保形、厚度亚纳米级可控的Al₂O₃、SiO₂膜,可有效屏蔽TiO₂纳米颗粒的光催化活性。基于振动流化原子层沉积反应器在微纳米颗粒表界面精准调控的突出优势和应用潜力,本文自主搭建了针对微纳米颗粒批量化处理的常压振动流化原子层沉积反应器。为保证微纳米颗粒的包覆质量,本文首先探究了不同微纳米颗粒的适宜流化条件,以粒径为20 nm的TiO₂纳米颗粒和SiO₂纳米颗粒以及600 μm的树脂颗粒为研究对象,通过对比最小流化速度、床层压降、床层膨胀比的变化,探究振幅和初始床层高度对微纳米颗粒流态化行为的影响,保证微纳米颗粒的流化质量。

在微纳米颗粒均匀流化的情况下,还需测试自制振动流化原子层沉积反应器的包覆性能,本文选择原子层沉积领域较常处理的TiO₂纳米颗粒作为包覆对象。TiO₂因其白度高、折光性强、分散性好等优异性能,被广泛应用于涂料、塑料、造纸等领域^[29],同时,TiO₂固有的光催化活性在太阳光照下会导致涂料中聚合物的氧化降解,进而降低了涂料耐候性。通过在TiO₂纳米颗粒表面包覆SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等惰性薄膜可以屏蔽其光催化活性^[26,28,30],提升TiO₂涂料的耐候性。Yu等^[31]

发现无定型TiO₂薄膜的高电阻可抑制光生电子和空穴的迁移,从而抑制TiO₂的光催化活性,提高涂料耐候性,同时无定型TiO₂薄膜较传统惰性层具有更高的折射率,可以保持TiO₂涂料的白度。但该反应所设计的脉冲式化学气相沉积为静态间歇操作,受扩散限制,只能处理少量样品,前驱体利用率低,反应周期长,不利于工业化连续生产。针对该问题,本文采用自制振动流化原子层沉积反应器在TiO₂纳米颗粒表面原子层沉积无定型TiO₂薄膜改善颗粒处理量小、不易连续化生产的问题。

综上,本文以粒径相同、黏性不同的TiO₂、SiO₂纳米颗粒和微米级树脂颗粒为研究对象,探究振幅及初始床层高度对其流化的影响,验证自制振动流化床对不同颗粒的流化性能。同时,以TiO₂纳米颗粒作为包覆对象,在其表面原子层沉积无定型TiO₂薄膜以屏蔽其光催化活性,探究沉积薄膜厚度对其光催化活性的影响,验证自制振动流化原子层沉积反应器在纳米颗粒包覆领域的适用性。

1 实验部分

1.1 实验材料

锐钛型二氧化钛(TiO₂,初始平均粒径20 nm,上海麦克林生化科技股份有限公司),二氧化硅(SiO₂,初始平均粒径(20±5) nm,上海麦克林生化科技股份有限公司),树脂颗粒(乳白色不透明球状颗粒,Chemical Reagent),四氯化钛(TiCl₄,质量分数99.9%,上海麦克林生化科技股份有限公司),去离子水(H₂O,实验室自制),亚甲基蓝(MB,C₁₆H₁₈N₃ClS,上海阿拉丁生化颗粒股份有限公司),罗丹明B(RhB,C₂₈H₃₁N₂O₃,天津市光复科技发展有限公司),以上试剂均为分析纯,颗粒物性参数如表1所示。

表1 实验材料的物理性质

Tab. 1 Physical properties of experimental materials

实验材料	初始粒径/nm	原生密度 / (kg·m ⁻³)	堆积密度 / (kg·m ⁻³)
TiO ₂	20	4 260	438.4
SiO ₂	20±5	2 600	36.84
树脂	6×10 ⁵	1 070	785

1.2 实验装置

图1为振动流化床原子层沉积系统示意图,

其中,流化床反应器为圆柱形石英玻璃管,内径为 26 mm,高度为 350 mm,上下两侧装有精度为 150~178 μm 的石英砂芯滤片,用于防止固体颗粒吹出系统,并使进入流化床的气体分布均匀。流化气体为氮气(体积分数 99.99%),先经过硅胶干燥器去除水分,然后经流化床底部的石英砂芯进入流化床中。前驱体源瓶、气体管路和流化床反应器都配有加热系统。

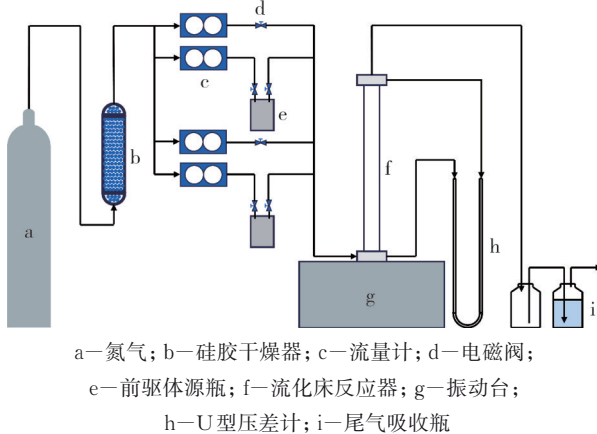


图 1 振动流化床原子层沉积系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vibratory fluidized bed for atomic layer deposition

1.3 实验方法

1.3.1 微纳米颗粒流化特性研究

实验在常温常压下进行,实验开始前,取适量 TiO_2 、 SiO_2 、树脂等 3 种颗粒在 120 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,去除水分,然后用孔径为 355 μm 的筛网去除较大的 TiO_2 、 SiO_2 团聚颗粒,500 μm 的筛网筛分除去较小的树脂颗粒。取一定量预处理后的颗粒放入流化床中,设定振动台频率为 15 Hz,并设定振动台振幅,通过流量计调节 N_2 的流速,使用 U 型压差计读取床层压降,通过标尺读取床层膨胀高度。

1.3.2 颗粒示踪流化实验

取适量 SiO_2 放入浓度为 30 mg/L 的 RhB 溶液中进行吸附染色,浸泡 2 h 后离心分离、烘干、研磨备用。将未染色的 SiO_2 与经 RhB 溶液染色的 SiO_2 依次加入反应器内,床层高度分别为 14 mm 和 1 mm,设定振动台频率为 15 Hz,振幅为 1.2 mm,气速为 5.65 cm/s,使其稳定流化,在不同时刻对流化颗粒进行取样,使用显微镜观察 SiO_2 团聚体的组成和颜色分布情况。

1.3.3 原子层沉积无定型 TiO_2 薄膜

以 TiCl_4 和 H_2O 为前驱体,在锐钛型 TiO_2 表

面沉积无定型 TiO_2 薄膜。称取 2.0 g 干燥筛分后的 TiO_2 纳米颗粒置于流化床反应器中,设定振动台频率为 15 Hz,振幅为 1.2 mm, N_2 气速为 4.71 cm/s,使 TiO_2 纳米颗粒达到稳定流化状态。前驱体源瓶温度为室温,反应器温度为 80 $^\circ\text{C}$,所有气体管路温度为 70 $^\circ\text{C}$,待反应器温度稳定后开始沉积实验。ALD 工艺步骤如下:1) 通过 N_2 携带 TiCl_4 前驱体进入反应器,化学吸附在 TiO_2 纳米颗粒表面;2) 通过 N_2 将多余的 TiCl_4 与副产物吹出反应腔体;3) 通过 N_2 携带 H_2O 进入反应器,与吸附在 TiO_2 纳米颗粒表面的 TiCl_4 反应生成目标物质 TiO_2 ;4) 通过 N_2 将多余的 H_2O 与副产物吹出反应腔体。四步为一个循环周期,实验分别进行 5, 10, 30 个周期,沉积后所得样品命名为 x -cycles TiO_2 ,其中 x 表示 TiO_2 的 ALD 循环次数。

1.3.4 光催化性能测试

在 15W、365 nm 紫外灯照射下,以 30 mg 样品降解 30 mL MB(10 mg/L)溶液来测定样品的光催化活性。先在暗环境下搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡,然后在紫外光照射下进行降解,定时取样,通过紫外-可见分光光度计在 664 nm 处测定吸光度值,通过公式(1)计算 MB 的降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: A_0 为光照前 MB 的吸光度; A_t 为定时取样测定的 MB 的吸光度。

当染料浓度较低时, TiO_2 光催化反应过程可看作一级反应。降解动力学可通过拟一级过程拟合,其表示为

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -k_{\text{app}}t, \quad (2)$$

式中: t 为反应时间; k_{app} 为表观速率常数; c_0 和 c_t 分别为 $t=0$ 和 $t=t$ 时的染料浓度。

1.3.5 表征测试

采用显微镜(Mshot MSX11)观察纳米颗粒流化过程中聚团变化的情况。采用透射电子显微镜(Talos F200S)对锐钛型 TiO_2 和 x -cycles TiO_2 样品的微观形貌和晶相进行表征。

2 结果与讨论

2.1 振幅对微纳米颗粒流化性能的影响

为了研究微纳米颗粒在自制振动流化床内的流态化行为,确定微纳米颗粒适宜的流化条件,

选择黏性不同粒径均为20 nm左右的 TiO_2 和 SiO_2 纳米颗粒,以及600 μm 左右的树脂颗粒为研究对象,分别探究其在不同振幅下的流化特性。图2(a)为初始床层高度为5 mm的 TiO_2 纳米颗粒在不同振幅下的床层压降随气流变化的曲线图。当振幅为0.7 mm和0.8 mm时,床层压降随气流的增加始终缓慢增加,床层颗粒随气流的增加逐渐变得松动,并出现沟流、结块现象,但颗粒始终未发生流化。当振幅大于0.8 mm时,床层压降随气流的增加先缓慢增加,伴随出现沟流、结块现象,当气流达到最小流化速度时,床层颗粒开始流化,沟流、结块现象基本消失。继续增大气速, TiO_2 纳米颗粒床层内出现气泡,床层上界面模糊,起伏剧烈,表现为鼓泡流化,扬析现象较严重。当床层颗粒开始流化后,作用于床层颗粒向上的气流拖曳力的大小等于颗粒表观重力,理论上床层压降将保持不变,而本实验床层压降却随气流的增加持续增高,这是因为流化过程中 TiO_2 纳米颗粒的聚团尺寸一般为几十微米^[32],本实验反应器上端石英砂芯的孔径约为160 μm ,扬析的颗粒会进入反应器上端石英砂芯孔隙内,造成堵塞,导致床层压降持续增高。结合实验观察以及床层压降曲线变化可知,床层压降随气流变化的曲线拐点为 TiO_2 纳米颗粒在该振幅下的初始流化时刻,对应气流即为最小流化速度。图2(b)为 TiO_2 纳米颗粒在不同振幅下的最小流化速度分布图,振幅为1.2, 1.3和1.4 mm时的最小流化速度分别为4.40, 3.14和2.83 cm/s,随着振幅的增加,最小流化速度逐渐降低,这是因为振幅增加,振动传递到床层的能量增加,床层中颗粒运动加剧,促进了团聚体之间的碰撞,增加了团聚体破碎的机会,使得颗粒达到流态化所需的气速减小。

图2(c)为初始床层高度为10 mm时 SiO_2 纳米颗粒在不同振幅下的床层压降随气流变化的曲线图。在振幅为0.3~1.2 mm范围内,随着气流的增加床层压降缓慢增加,床层内出现沟流现象,当气流达到最小流化速度时,沟流消失,床层开始稳定流化,具有清晰的床层界面,表现为散式流化,继续增大气速,床层表面发生扬析现象,部分 SiO_2 纳米颗粒进入石英砂芯内部导致床层压降持续增高。其床层压降随气流变化的趋势与 TiO_2 纳米颗粒基本一致,值得注意的是,相较于 TiO_2 纳米颗粒, SiO_2 纳米颗粒在0.3 mm振幅下即可发生流化,这是因为聚团之间黏性力越大,破

坏二次聚团需要的力越大^[23], SiO_2 相较 TiO_2 聚团间的黏性力更小,流化所需振幅也更小。 SiO_2 纳米颗粒不同振幅下的最小流化速度分布图如图2(d)所示,振幅为0.3, 0.5, 0.7, 0.8和1.2 mm时的最小流化速度分别为6.91, 6.28, 5.02, 3.77和3.77 cm/s,随着振幅的增加,最小流化速度逐渐降低,当振幅大于0.8 mm后,最小流化速度保持不变,说明振幅对促进颗粒流化的作用有限,当达到一定振幅后,继续提高振幅对提高颗粒流化的质量几乎没有作用,此外,振幅过大还会导致设备的能耗增加。

为确定纳米颗粒流化床层压降变化的趋势是否因石英砂芯孔隙堵塞导致,选取粒径约600 μm 的树脂颗粒进行流态化实验。图2(e)为初始床层高度30 mm的树脂颗粒在不同振幅下的床层压降随气流变化的情况,不同振幅条件下,床层压降随气流的增加先增长后趋于稳定,与理论分析一致,说明纳米颗粒流化床层压降持续增高是由石英砂芯孔隙堵塞所导致。赵之端等在纳米颗粒流化实验的流化床反应器上端未安装滤片,扬析颗粒被吹出后经洗气瓶收集,所以颗粒流化后床层压降基本保持不变^[23]。在振幅为0.4~1.2 mm范围内,当气流低于最小流化速度前,床层压降随气流的增加而增长,此时,床层表面不稳定,床层发生沟流和喷溅的现象。当气流达到最小流化速度后,床层中的颗粒完全流化,此时作用于树脂颗粒向上的气流拖曳力的大小等于树脂颗粒表观重力,继续增大气速,未发生扬析现象,床层压降随气流增加后基本趋向于稳定。不同振幅下最小流化速度的分布图如图2(f)所示,振幅为0.4, 0.5, 0.7, 0.8和1.2 mm时最小流化速度分别为10.67, 9.42, 8.16, 8.79和8.79 cm/s,当振幅低于0.7 mm时,最小流化速度随振幅的增加逐渐降低,当振幅高于0.7 mm后,最小流化速度随振幅的增加略有增高,这是因为当振幅过高时,会使树脂颗粒间的静电力增大,树脂颗粒容易聚并在一起,因此,需增大气速才可使颗粒达到流态化。

综上,一定范围内振幅的增加能够强化聚团运动,提高聚团碰撞频率,促进聚团破碎,有利于气体均匀分布,并降低颗粒最小流化速度,但振幅继续增大达到一定程度后,对颗粒流化促进的效果减弱。此外,纳米颗粒间黏性力越大,其形成的二次聚团越难被破坏^[33],需要更大的振幅和气流使其流化。本工作研究的 TiO_2 纳米颗粒、

SiO₂纳米颗粒和树脂颗粒较适宜的流化振幅分别为 1.2, 0.8 和 0.7 mm, 在此振幅下, 颗粒流化所

需气速较低, 分别为 4.40, 3.77 和 8.16 cm/s, 振动能耗适中。

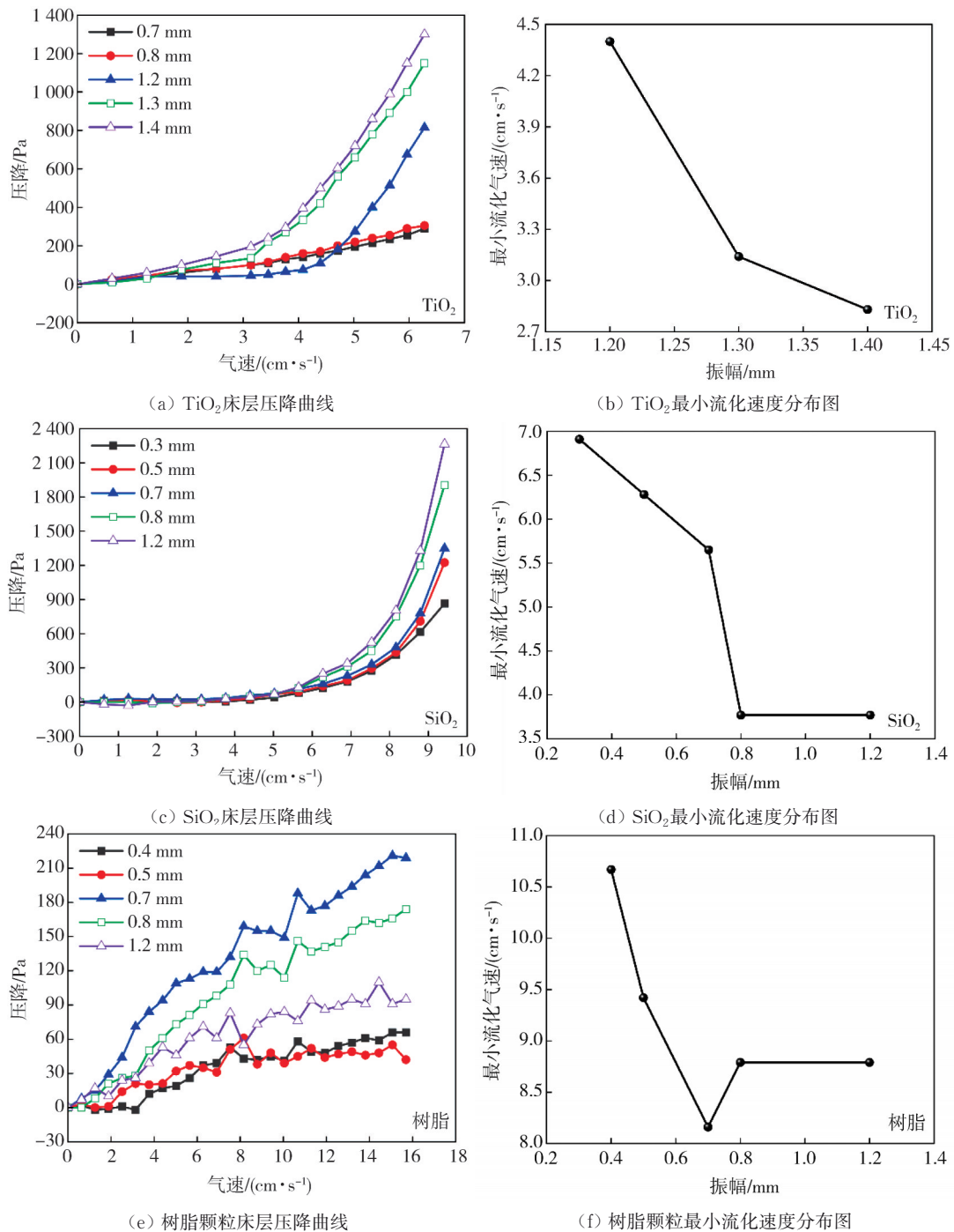


图2 不同振幅下微纳米颗粒的床层压降曲线及最小流化速度分布图

Fig. 2 Bed pressure drop curve and minimum fluidization velocity distribution of micro-nano particles under different amplitudes

2.2 初始床层高度对纳米颗粒流化性能的影响

颗粒静态床层高度会影响振动能的衰减和损失, 为了探究颗粒初始床层高度对其流化性能的影响, 确定不同处理量的纳米颗粒在自制振动流化床内的适宜流化条件, 分别在振幅为 1.2 和

0.8 mm 条件下, 研究了 TiO₂ 纳米颗粒和 SiO₂ 纳米颗粒不同初始床层高度的流化行为。图 3(a) 为不同初始床层高度下 TiO₂ 纳米颗粒的床层压降随气速变化的曲线图, 初始床层高度从 5 mm 增高至 10 mm 时, 床层压降显著增高, 继续增加初始床层高度时压降变化并不明显。这是因为初始床层

高度增加,颗粒床层重力增加,需要更大的气流拖曳力使其流化,床层压降随即增大,床层高度达到10 mm后, TiO_2 纳米颗粒流化床层会出现分层,床层顶部起伏剧烈,流化效果好,床层底部部分颗粒流化效果较差,导致气体通过受阻,这部分阻力是流化状态下床层压降的主要来源,初始床层高度从10 mm向25 mm继续增高时,底部流化欠佳的床层高度变化不大,因此床层压降随初始床层高度的变化也不明显。图3(a)插图为

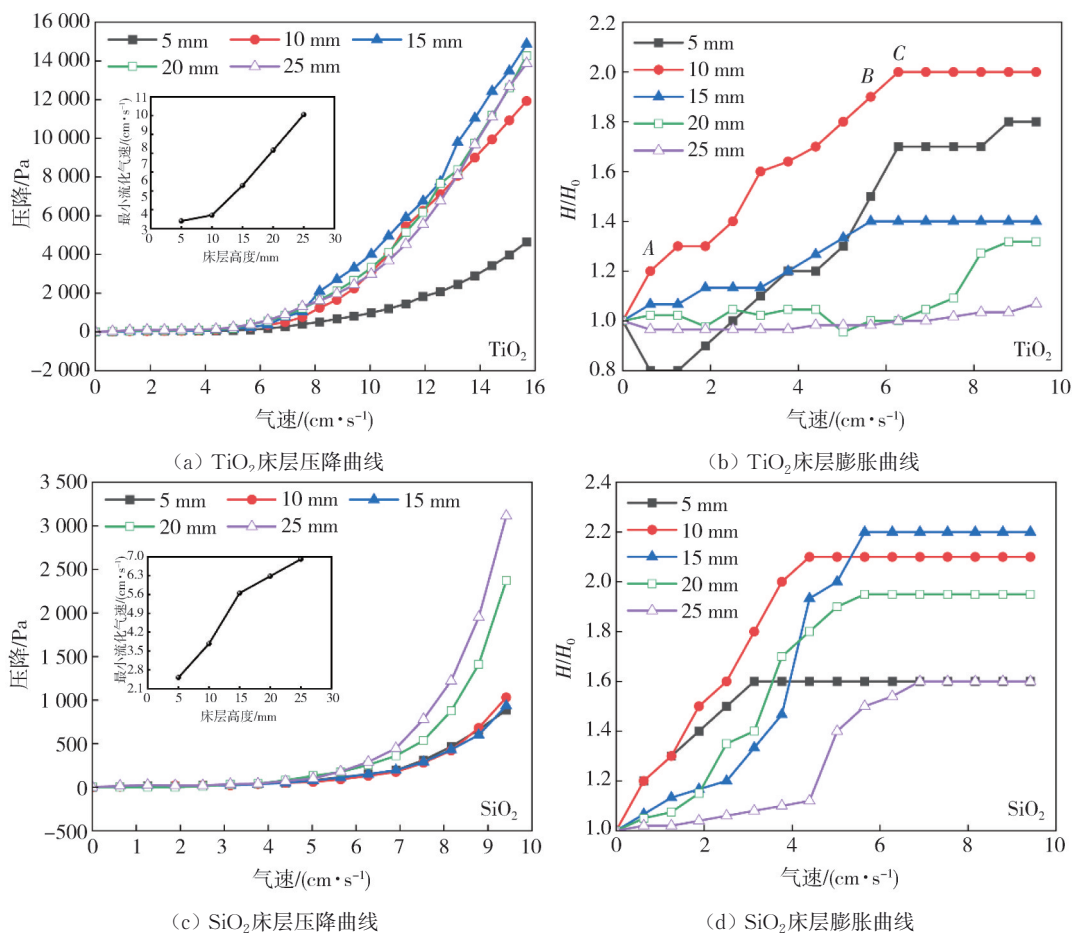


图3 不同初始床层高度下纳米颗粒的床层压降曲线和床层膨胀曲线图

Fig. 3 The bed pressure drop curve and bed expansion curve of nanoparticles of micro-nano particles at different initial bed heights

图3(b)为 TiO_2 纳米颗粒不同初始床层高度下床层膨胀比随流速变化的曲线图,以初始床层高度10 mm为例,当流速从0增至0.63 cm/s时,床层会暂时出现悬空现象,对应图中点A,这是气体通过受阻导致,随后床层出现沟流现象,悬空物料被破坏;流速继续由0.63 cm/s增至5.65 cm/s的过程中,床层逐渐膨胀,对应图中AB段;当流速达到5.65 cm/s时,沟流现象消失,床层开始轻微流化,对应图中点B;流速进一步增至6.28 cm/s时,床层高度进一步增高,床层颗粒完全流化,且床内出现气泡,床层上界面模糊,起

1.2 mm振幅下 TiO_2 纳米颗粒不同初始床层高度的最小流化速度分布图,初始床层高度为5, 10, 15, 20和25 mm时其最小流化速度分别为4.40, 4.71, 6.28, 8.16和10.05 cm/s。随着初始床层高度的增高,最小流化速度逐渐增大,这是因为初始床层高度增高,振动从底部传递至床层顶部的阻力增大,因此需要更高的流速才能使其流化。

伏剧烈,对应图中点C;当流速从6.28 cm/s进一步增高,床层高度不再变化,扬析现象加重。观察到初始床层高度为5 mm时,当流速低于2.51 cm/s时,出现床层膨胀比低于1的情况,这是因为在较低的表观流速下,由于振动效应使颗粒运动方向改变,颗粒之间间距减小,颗粒堆积密度增大,床层高度略微降低。当不同初始床层高度颗粒均完全流化后,床层膨胀比随初始床层高度的增高先增大后减小,初始床层高度为10 mm时床层膨胀比最大。这是因为当初始床层高度低于10 mm时,床层颗粒较少,床层膨胀不明显,当初

始床层高度高于 10 mm 后,同一振幅下随着初始床层高度增加,振动从底部传递至床层顶部的阻力增大,对颗粒流化所发挥的作用减小,导致流化质量下降,床层膨胀比降低。

图 3(c) 为 SiO₂ 纳米颗粒不同初始床层高度下床层压降随风速变化的曲线图,随着初始床层高度的增高,床层压降逐渐增高,这是因为 SiO₂ 具有极低的堆积密度,且黏性力低,形成的聚团很轻,在不同初始床层高度下, SiO₂ 纳米颗粒均能够实现均匀流化,床层压降的增高主要取决于颗粒床层重力的增加。图 3(c) 插图不同初始床层高度下 SiO₂ 纳米颗粒的最小流化速度分布图,初始床层高度为 5, 10, 15, 20 和 25 mm 时的最小流化速度分别为 2.51, 3.77, 5.65, 6.28 和 6.91 cm/s, 随着初始床层高度的增高,最小流化速度逐渐增大,其变化趋势同 TiO₂ 一致。图 3(d) 为 SiO₂ 纳米颗粒床层膨胀比随风速变化的曲线图,对于不同初始床层高度的 SiO₂ 纳米颗粒,随着表观风速从 0 逐渐增加, SiO₂ 纳米颗粒均匀膨胀,床层高度逐渐增高,当达到最小流化速度后,床层颗粒完全流化,床层高度保持不变。当不同初始床层高度颗粒均完全流化后,床层膨胀比随初始床层高度的变化趋势同 TiO₂ 纳米颗粒一致,初始床层高度为 15 mm 时床层膨胀比最大。

综上,初始床层高度增高会导致振动从底部传递至床层顶部的阻力增大,因此需要更高的风速才能使其流化。初始床层高度不同,其完全流化时床层膨胀比也不同,床层膨胀比越高,气固间接触效率越高,利于气相反应的进行。确定了振幅为 1.2 mm 时,初始床层高度为 5, 10, 15, 20 和 25 mm 时 TiO₂ 纳米颗粒的最小流化速度分别为 4.40, 4.71, 6.28, 8.16 和 10.05 cm/s; 振幅为 0.8 mm 时,初始床层高度为 5, 10, 15, 20 和 25 mm 时 SiO₂ 纳米颗粒最小流化速度分别为 2.51, 3.77, 5.65, 6.28 和 6.91 cm/s。

2.3 TiO₂和 SiO₂纳米颗粒流化性能对比

为了更好地对比不同黏性纳米颗粒流化性能的差异,在振幅 1.2 mm 条件下,测试了初始床层高度均为 15 mm 的 TiO₂ 和 SiO₂ 纳米颗粒床层压降和床层膨胀比随风速的变化。图 4 为 TiO₂ 和 SiO₂ 纳米颗粒床层压降及床层膨胀比随风速变化的对比图,相较于 SiO₂, TiO₂ 纳米颗粒床层压降更高,床层膨胀比更低,更难流化,这是因为 TiO₂ 聚团间黏性力更大,

使得 TiO₂ 堆积密度大于 SiO₂, 初始床层高度均为 15 mm 时, TiO₂ 为 3 g, SiO₂ 仅为 0.45 g, TiO₂ 床层重力更大,因此需要更大的气流拖曳力使其流化,流化风速就越高。此外, TiO₂ 流化过程中床层出现明显分界,床层上部流化良好,床层底部存在大量毫米级聚团,这部分聚团难以完全流化,导致床层膨胀高度较低,而 SiO₂ 流化过程中,床层颗粒均能实现完全流化,床层膨胀高度较高。

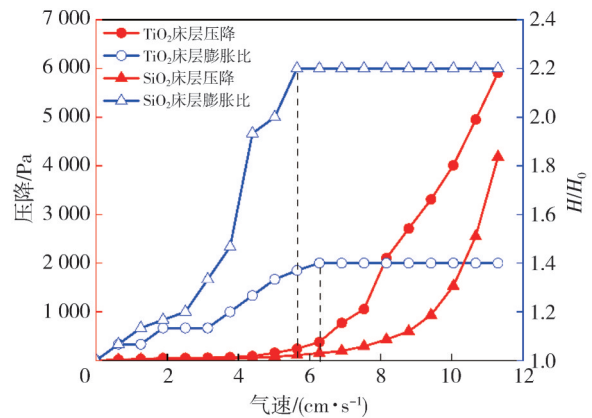


图 4 TiO₂ 和 SiO₂ 纳米颗粒床层压降及床层膨胀曲线图
Fig. 4 Pressure drop and bed expansion curves of TiO₂ and SiO₂ nanoparticle beds

2.4 纳米颗粒流化过程中团聚体变化情况的探究

纳米颗粒流化过程中团聚体动态破碎与聚并,以及较高的孔隙率是保证纳米颗粒均匀包覆的必要前提,为探究纳米颗粒流化过程中团聚体的变化情况,进行了颗粒示踪流化实验。

图 5(a) 和图 5(b) 为经 RhB 溶液染色后的 SiO₂ 聚团显微镜图,可以看出,染色后 SiO₂ 聚团整体呈现深紫色。

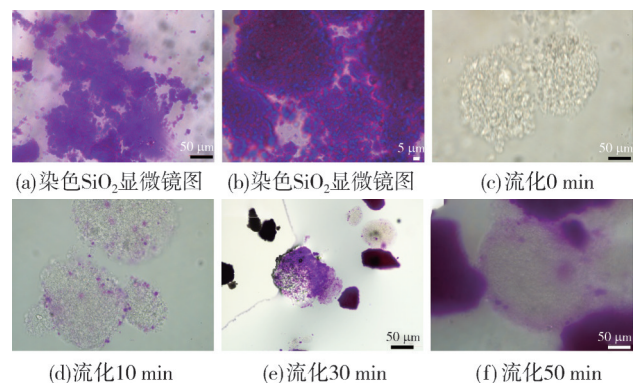
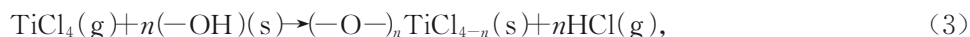


图 5 SiO₂ 纳米颗粒不同流化时间的显微镜图
Fig. 5 Microscope diagram of different fluidization time of SiO₂ nanoparticles

图 5(c)~图 5(f) 为不同流化时刻 SiO₂ 纳米颗粒聚团显微镜图, 由图 5(c) 可以看出, 在流化开始前, SiO₂ 聚团为白色, 流化 10 min 后如图 5(d) 所示, 可以观察到 SiO₂ 聚团内部出现部分紫色区域, 说明部分染色颗粒融合进了未染色的 SiO₂ 聚团内部, 流化 30 min 和 50 min 后分别如图 5(e) 和图 5(f) 所示, SiO₂ 聚团内部紫色区域进一步增加, SiO₂ 团聚体由白色逐渐变为紫色, 说明随着流化时间的延长, 染色颗粒与未染色颗粒发生了融合, 这是因为流化过程中, 颗粒与颗粒、颗粒与管壁的碰撞以及气体的冲击使得团聚体处于不断破碎和聚并的状态。

同时观察到聚团内部较为松散, Bahramian 等研究表明纳米颗粒流化过程中聚团呈现球形珊瑚状, 内部结构较为松散, 聚团平均孔隙率约为 0.91^[32], 可保证纳米颗粒与气体及前驱体充分接



触, 实现纳米颗粒的均匀包覆。式中: (s) 代表基底物质表面。首先, TiCl₄ 前驱体与 TiO₂ 基底表面的一 OH 发生化学吸附, 吸附饱和后将不再反应, 通 N₂ 将多余的未反应物与反应产物吹出反应器, 再通入前驱体 H₂O, H₂O 与化学吸附在 TiO₂ 表面的 (-O-)_nTiCl_{4-n} 基团发生反应生成目标产物 TiO₂, 并产生新的一 OH 位点, 再次通 N₂ 吹扫未反应物和反应产物。经过两次前驱体交替脉冲可在 TiO₂ 纳米颗粒表面沉积一层无定型 TiO₂ 薄膜, 通过控制 ALD 循环次数可实现无定型 TiO₂ 膜层厚度的精准控制。基于上述自限性反应机理, 我们将探究无定型 TiO₂ 薄膜包覆情况及光催化抑制效果, 同时验证自主搭建的振动流化原子层沉积反应器的包覆性能。

2.5.1 无定型 TiO₂ 薄膜包覆形貌分析

通过改变 ALD 循环次数, 在 TiO₂ 表面沉积了不同厚度的无定型 TiO₂ 薄膜。采用透射电镜 (TEM) 观察无定型 TiO₂ 薄膜包覆的情况, 结果如图 6 所示。图 6(a) 为锐钛型 TiO₂ 纳米颗粒 TEM 图, 0.35 nm 的晶格对应于锐钛型 TiO₂ 的 (101) 晶面。图 6(b)~图 6(d) 分别为经 5, 10, 30 个 ALD 循环后所得样品的 TEM 图, 可以清楚地观察到 TiO₂ 纳米颗粒表面包覆了一层均匀且致密的无定型 TiO₂ 薄膜^[31]。

对 5-cycles TiO₂、10-cycles TiO₂、30-cycles TiO₂ 样品的表面薄膜厚度进行多处测量后取平均

值, 得到无定型 TiO₂ 薄膜平均薄膜厚度分别为 0.68, 1.09 和 3.11 nm, 如图 7 所示, 无定型 TiO₂ 薄膜厚度随 ALD 循环次数的增加呈线性增长, 生长速率约为 0.109 nm/cycle, 表明了原子层沉积良好的保形性和循环周期性。

2.5 TiO₂ 表面原子层沉积无定型 TiO₂ 薄膜性能分析

工业上通常在 TiO₂ 颜料表面包覆惰性层以抑制其光催化活性, 从而提高产品耐候性, 无定型 TiO₂ 涂层较传统 SiO₂、ZrO₂ 惰性层具有较高的折射率, 能够在提升 TiO₂ 颜料耐候性的同时保持其白度, 具有较好的应用前景。前文探究了微纳米颗粒在自制振动流化原子层沉积反应器中的流态化行为, 确定了不同颗粒流化的适宜条件, 基于初始床层高度 10 mm 的 TiO₂ 纳米颗粒最佳流化条件, 在振幅 1.2 mm, 气速 4.71 cm/s 下, 以 TiCl₄ 和 H₂O 为前驱体, 80 °C 条件下, 在 TiO₂ 纳米颗粒表面沉积无定型 TiO₂ 薄膜, 反应方程式为

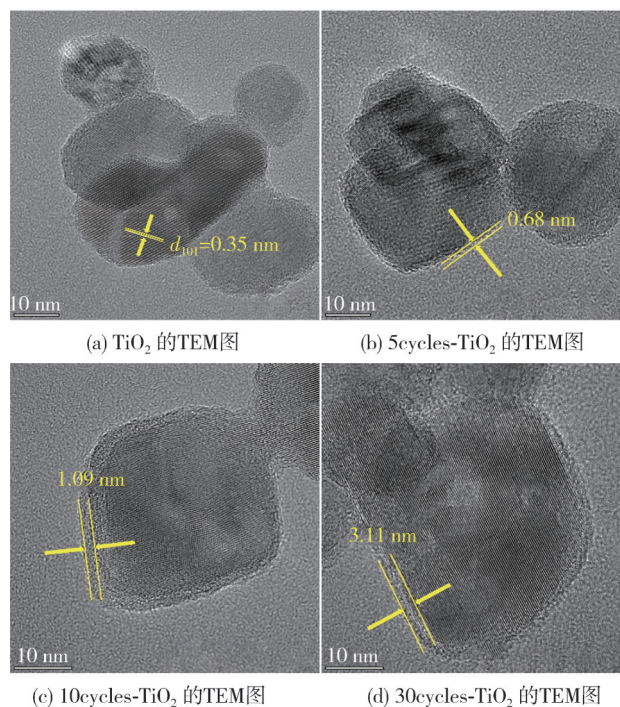


图 6 TiO₂ 和 *x*-cycles TiO₂ 的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of TiO₂ and *x*-cycles TiO₂

同时发现,随着ALD循环次数的增加,误差棒越宽,说明随着ALD循环次数的增加,沉积薄膜厚度均匀性变差,这是因为随着流化时间的延长, TiO₂ 纳米颗粒扬析现象导致石英砂芯孔径堵塞,导致气体通过受阻,流化质量降低,后期可通过对气体分布板孔径进行调整来改善流化质量。薄膜包覆质量会严重影响 TiO₂ 的光催化活性以及光学性能,传统液相法在薄膜包覆过程中,需要严格控制反应物浓度、pH 等以得到连续薄膜,薄膜较厚且可控性差^[34-36]。本文使用原子层沉积技术对 TiO₂ 纳米颗粒进行包覆,制备得到的无定型 TiO₂ 薄膜均匀、致密,保形性好,且简单控制反应循环次数,即可在亚纳米级别实现薄膜厚度的可控生长。

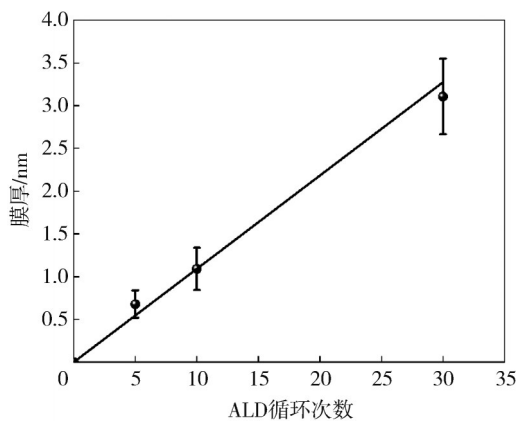


图 7 无定型 TiO₂ 薄膜厚度图

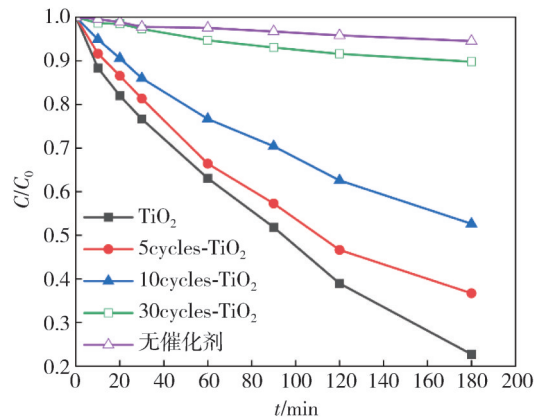
Fig. 7 Thickness diagram of amorphous TiO₂ thin film

2.5.2 包覆性能测试

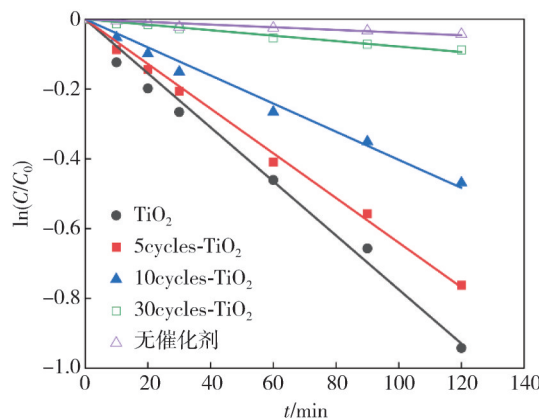
TiO₂ 是一种典型的半导体光催化剂,在太阳光照下会产生·OH 和·O²⁻ 等高活性自由基,导致涂料中聚合物的氧化降解,从而降低涂料的耐候性^[34]。因此可通过在 15 W、365 nm 紫外灯照射下降解 MB 来测试无定型 TiO₂ 薄膜对 TiO₂ 光催化活性的屏蔽效果。

图 8(a) 为其降解活性图,图 8(b) 为其降解动力学一级拟合曲线,反应速率常数 k_{app} 分别为 TiO₂-0.007 8, 5-cycles-0.006 4, 10-cycles-0.004 0, 30-cycles-0.000 8, 无催化剂-0.000 4。随着原子层沉积循环次数的增加,其反应速率逐渐降低,MB 降解率逐渐降低,当经过 30 次原子层沉积循环后,相较纯锐钛型 TiO₂ 其 MB 降解率被抑制了近 90%,反应速率常数趋于 MB 自降解速率常数,表明光催化活性基本被抑制。这是因为光生电子空穴主要通过迁移至颗粒表面进行氧

化还原反应,如图 9(a) 所示,无定型 TiO₂ 不导电,沉积无定型 TiO₂ 薄膜导致其外层电阻增大^[31],从而抑制光生电子空穴向颗粒表面迁移,进而抑制其光催化活性。



(a) 系列 TiO₂ 光催化降解 MB 的活性图



(b) 一级动力学拟合曲线图

图 8 系列 TiO₂ 样品光催化活性图

Fig. 8 Photocatalytic activity diagram of series TiO₂ samples

根据 TEM 分析可知,当原子层沉积循环次数较低时,无定型 TiO₂ 薄膜负载厚度极薄,此时的 TiO₂ 薄膜不足以完全屏蔽其电子和空穴的传输,如图 9(b) 所示,因此仍具有一定的光催化活性,当原子层沉积循环次数达到 30 次后,无定型 TiO₂ 薄膜厚度达 3.11 nm 时,该厚度下光生电子空穴无法到达颗粒表面,因此其光催化活性基本被屏蔽,如图 9(c) 所示。

实验结果进一步表明涂层质量会严重影响微纳米颗粒的表面性质,原子层沉积可在亚纳米甚至更小尺度范围实现对微纳米颗粒表面的精准调控。同时也验证了自制振动流化原子层沉积反应器能够实现对微纳米颗粒表面的精准调控。

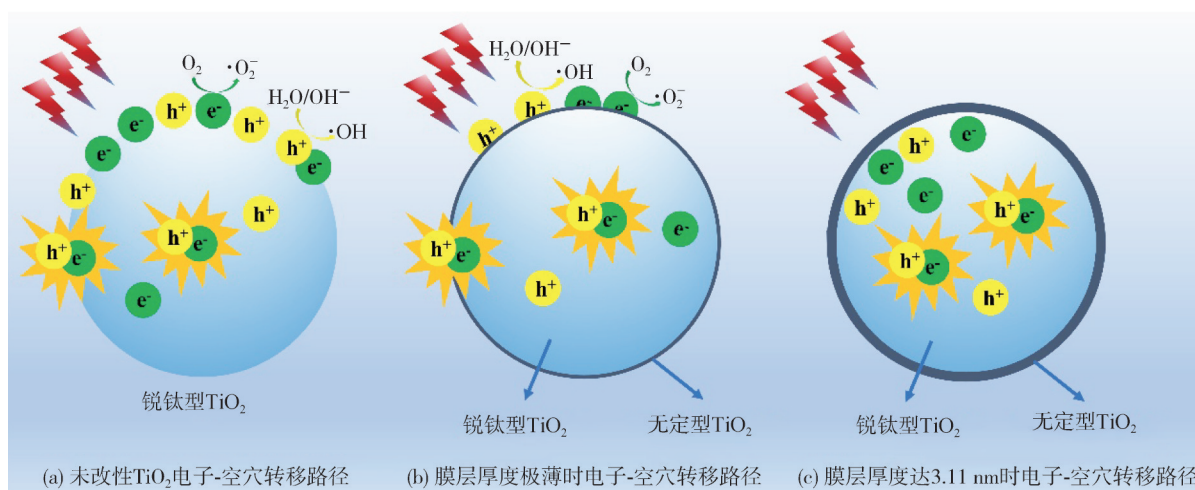


图9 光催化活性抑制机理图

Fig. 9 Photocatalytic activity inhibition mechanism diagram

3 结论

本文自主搭建了振动流化原子层沉积反应器以实现微纳米颗粒的批量化精准改性。首先,通过探究不同性质的 TiO_2 、 SiO_2 和树脂颗粒在不同振幅及不同初始床层高度下的流态化行为,验证了自制振动流化床对微纳米颗粒的流化能力。结果表明,在适宜振幅和风速下,3种颗粒均能实现稳定流化;提高振幅可以提高振动传递到床层的能量,促进团聚体之间的碰撞,增加团聚体破碎的机会,减小颗粒的最小流化风速;初始床层高度的增加使得振动从床层底部传递至顶部的阻力增大,床层流化所需压降就会增大,最小流化速度也随之增加; TiO_2 因其堆积密度大,聚团之间黏性力大,在流化过程中床层压降较高,床层膨胀率低,表现为聚团鼓泡流化, SiO_2 堆积密度极低,聚团之间黏性力小,在流化过程中床层压降较低,床层膨胀率高,表现为聚团散式流化。其次,通过 SiO_2 纳米颗粒示踪流化实验证明了纳米颗粒流化过程聚团不断破碎并重新聚并,处于动态变化的状态,且纳米颗粒团聚体的高孔隙率可保证聚团内部颗粒充分暴露于气体环境。最后,以 TiO_2 纳米颗粒为包覆对象,通过在其表面原子层沉积无定型 TiO_2 薄膜以屏蔽其光催化活性,提升其在涂料领域的耐候性,同时验证,自制振动流化原子层沉积反应器的包覆性能。结果表明,沉积得到的无定型 TiO_2 薄膜致密均匀,薄膜厚度随反应循环次数的增加呈线性增长,生长速率约为 0.109 nm/cycle ,表明该反应符合原子层沉积良好的保形性和循环周期性;随着无定型

TiO_2 薄膜厚度的增加,光催化活性逐渐降低,进行30次原子层沉积循环后,无定型 TiO_2 薄膜厚度达 3.11 nm ,其光催化活性较锐钛型 TiO_2 抑制了约90%,光催化活性基本被屏蔽。自制的振动流化原子层沉积反应器可用于其他微纳米颗粒的批量化可控沉积改性,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] PRATSINIS S E. Aerosol-based technologies in nanoscale manufacturing: from functional materials to devices through core chemical engineering[J]. *AICHE Journal*, 2010, 56(12): 3028-3035.
- [2] 李瑞瑞,牛炳康,柴猛,等. $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米颗粒的制备及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(4): 403-415.
LI Ruirui, NIU Bingkang, CHAI Meng, et al. The preparation of $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ nanoparticles and its photocatalytic activity[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2023, 44(4): 403-415. (in Chinese)
- [3] 班焱,李瑞瑞,刘有智,等. TiO_2 纳米晶{001}面选择性沉积 Co_3O_4 及其光催化性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(3): 244-253.
BAN Yao, LI Ruirui, LIU Youzhi, et al. Selective deposition of Co_3O_4 on TiO_2 {001} crystal surface and its photocatalytic activity[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*, 2022, 43(3): 244-253. (in Chinese)
- [4] 袁进,吕永康. 纳米 NiFe_2O_4 磁性颗粒的制备及表征[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(2): 141-144.
YUAN Jin, LÜ Yongkang. Preparation and character-

- ization of magnetic NiFe_2O_4 nanocrystals [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2010, 31(2): 141-144. (in Chinese)
- [5] 王莉霄, 钱天伟, 丁庆伟, 等. 球磨法制备黄铁矿粉末及其表征[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(6): 729-733.
- WANG Lixiao, QIAN Tianwei, DING Qingwei, et al. Preparation and characterization of pyrite nanoparticles by ball milling[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2014, 35(6): 729-733. (in Chinese)
- [6] GAO Z, QIN Y. Design and properties of confined nanocatalysts by atomic layer deposition[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(9): 2309-2316.
- [7] EHSAN M A, SHAH S S, BASHA S I, et al. Recent advances in processing and applications of heterobimetallic oxide thin films by aerosol-assisted chemical vapor deposition[J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(7): e202100278.
- [8] AMARNATH C A, NANDA S S, PAPAETHYMIU G C, et al. Nanohybridization of low-dimensional nanomaterials: synthesis, classification, and application[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2013, 38(1): 1-56.
- [9] LONGRIE D, DEDUYTSCHÉ D, DETAVERNIER C. Reactor concepts for atomic layer deposition on agitated particles: A review[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2014, 32(1): 010802.
- [10] LI Z S, LI J W, LIU X, et al. Progress in enhanced fluidization process for particle coating via atomic layer deposition[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 159: 108234.
- [11] BALAZS A C, EMRICK T, RUSSELL T P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet[J]. *Science*, 2006, 314(5802): 1107-1110.
- [12] YANG J S, ZHOU T, SONG L Y. Agglomerating vibro-fluidization behavior of nano-particles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2009, 20(2): 158-163.
- [13] ZHANG W, ZHAO M. Fluidisation behaviour of silica nanoparticles under horizontal vibration[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2010, 5(1): 69-82.
- [14] LÜ B, DENG X W, SHI C L, et al. Effect of agitation on hydrodynamics and separation performance of gas-solid separation fluidized bed[J]. *Powder Technology*, 2021, 388: 129-138.
- [15] ZHU Q H, LI H Z, ZHU Q S, et al. Comparing flow regime transition of magnetized fluidized bed with Geldart-B particles between magnetization-FIRST and-LAST operation modes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 686-700.
- [16] CHIRONE R, RAGANATI F, AMMENDOLA P, et al. A comparison between interparticle forces estimated with direct powder shear testing and with sound assisted fluidization[J]. *Powder Technology*, 2018, 323: 1-7.
- [17] VAHDAT M T, ZARGHAMI R, MOSTOUFI N. Fluidization characterization of nano-powders in the presence of electrical field[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018, 96(5): 1109-1115.
- [18] QUEVEDO J, PFEFFER R, SHEN Y, et al. Fluidization of nanoagglomerates in a rotating fluidized bed [J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(7): 2401-2412.
- [19] AMMENDOLA P, CHIRONE R. Aeration and mixing behaviours of nano-sized powders under sound vibration[J]. *Powder Technology*, 2010, 201(1): 49-56.
- [20] KALIYAPERUMAL S, BARGHI S, ZHU J, et al. Effects of acoustic vibration on nano and sub-micron powders fluidization[J]. *Powder Technology*, 2011, 210(2): 143-149.
- [21] GUO L, WANG Z, ZHONG S P, et al. Fluidization state monitoring using electric current during fluidized bed reduction of iron ore [J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 683-692.
- [22] RAGANATI F, CHIRONE R, AMMENDOLA P. Effect of temperature on fluidization of Geldart's group A and C powders: role of interparticle forces [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(44): 12811-12821.
- [23] 赵之端, 刘道银, 马吉亮, 等. 振动辅助纳米颗粒聚团流化实验研究[J]. *中国科学院大学学报*, 2020, 37(2): 204-209.
- ZHAO Zhiduan, LIU Daoyin, MA Jiliang, et al. Experimental study on fluidization of nanoparticle agglomerates with the assistance of vibration[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2020, 37(2): 204-209. (in Chinese)
- [24] YANG J S, ZHOU T, SONG L Y. Agglomerating vibro-fluidization behavior of nano-particles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2009, 20(2): 158-163.
- [25] HARRIS A T. On the vibration assisted fluidisation of silica nanoparticles[J]. *International Journal of Nano-Technology*, 2008, 5(2/3): 179-194.
- [26] AZIZPOUR H, TALEBI M, TICHELAAR F D,

- et al. Effective coating of titania nanoparticles with alumina via atomic layer deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 480-496.
- [27] GUO J, VAN BUI H, VALDESUEIRO D, et al. Suppressing the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles by extremely thin Al_2O_3 films grown by gas-phase deposition at ambient conditions[J]. *Nano-Materials(Basel)*, 2018, 8(2): 61.
- [28] GUO J, BENZ D, DOANNGUYEN T T, et al. Tuning the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles by ultrathin SiO_2 films grown by low-temperature atmospheric pressure atomic layer deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147244.
- [29] LIANG Y, DING H. Mineral- TiO_2 composites: Preparation and application in papermaking, paints and plastics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156139.
- [30] ZHANG Y S, YIN H B, WANG A L, et al. Evolution of zirconia coating layer on rutile TiO_2 surface and the pigmentary property [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(10): 1458-1466.
- [31] YU Y Y, WU K J, LU S Y, et al. Engineering an ultrathin amorphous TiO_2 layer for boosting the weatherability of TiO_2 pigment with high lightening power [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(11): 2825-2834.
- [32] BAHRAMIAN A, GRACE J R. Fluidization of titania nanoparticle agglomerates in a bench-scale conical vessel[J]. *Powder Technology*, 2017, 310: 46-59.
- [33] ZHU X L, ZHANG Q, WANG Y, et al. Review on the nanoparticle fluidization science and technology [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(1): 9-22.
- [34] LIU Y M, GE C, REN M, et al. Effects of coating parameters on the morphology of SiO_2 -coated TiO_2 and the pigmentary properties[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(9): 2809-2819.
- [35] WU H X, WANG T J, JIN Y. Morphology “phase diagram” of the hydrous alumina coating on TiO_2 particles during aqueous precipitation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (15) : 5274-5278.
- [36] ZHANG Y, YIN H, WANG A, et al. Evolution of zirconia coating layer on rutile TiO_2 surface and the pigmentary property [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(10): 1458-1466.