

# 云母薄片表面 $\text{TiO}_2$ 沉积过程的研究

13-24

徐扬群 (湖南岳阳光宇钛化学研究所)

TQ628.2

为了使二氧化钛粒子按预期的结果沉积在云母薄片上, 制得优质云母钛珠光颜料, 通过比较二氧化钛晶核的形成和生长的方式, 研究了云母薄片表面  $\text{TiO}_2$  的沉积过程。讨论了各种反应条件对二氧化钛包膜的影响。

## 1 前言

在钛盐稀溶液催化水解制造云母钛珠光颜料过程中, 控制水合  $\text{TiO}_2$  粒子大小, 是  $\text{TiO}_2$  包覆金属氧化物粒子薄层的关键步骤。酸性的钛盐溶液水解初期会形成大量的 3~15 nm 的微结晶, 即所谓“自生晶种”, 并在金属和酸根离子的作用下加速汇聚, 形成水合二氧化钛粒子。晶种的质量不仅直接影响二氧化钛多晶膜的厚度, 而且也直接影响二氧化钛多晶膜的致密性、均匀性、平滑性, 即直接影响云母钛珠光颜料的光泽。特别是近年来, 云母钛珠光颜料的开发和应用已引起许多国家的高度重视, 液相沉积是最通用的制造方法。随着包膜技术的不断提高,  $\text{TiO}_2$  不仅能在数百微米粒径的大云母薄片上形成均匀的包膜, 也能在 5  $\mu\text{m}$ , 甚至于更细的超微云母薄片上形成均匀、平滑的包膜。这样就大大提高了云母钛珠光颜料的质量, 扩展了其应用范围。因此, 研究云母薄片表面二氧化钛沉积过程, 对能否使二氧化钛按照人们所设计、期望的结果沉积于云母薄片表面, 制造出高质量的云母钛珠光颜料具有十分重要的理论和实际意义。

作为云母钛珠光颜料的包覆材料, 通常采用四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ) 或硫酸氧钛 ( $\text{TiOSO}_4$ ) 这两种可溶性钛盐。它们经水解后生成水合二氧化钛, 包覆于云母薄片上, 然后经脱水形成不溶性二氧化钛多晶膜。钛盐水溶液的水解反应遵循一般盐类水解反应的规律, 即: (1) 溶液越稀薄, 水解程度越大; 反之, 溶液越浓, 水解程度减少。 (2) 无论四氯化钛还是硫酸氧钛同属于强酸弱碱盐, 溶液呈强酸性。若向溶液中加入碱, 促进水解反应进行; 反之, 若向溶液中加入酸, 抑制水解反应进行。 (3) 水解反应是吸热反应, 加

热能促进钛盐溶液的水解, 尤其是当使用四氯化钛作为水解原料时, 水解产物  $\text{HCl}$  具有挥发性, 加热能促使  $\text{HCl}$  不断脱离溶液, 从而促使水解反应更加激烈。因此在采用钛盐稀溶液催化水解工艺制造云母钛珠光颜料的过程中, 根据钛盐溶液的水解原理, 通过控制溶液浓度、调节溶液 pH 值以及控制反应温度来控制整个沉积过程。

## 2 二氧化钛晶核形成

### 2.1 外加晶种法工艺

外加晶种法工艺是液相沉积制造云母钛珠光颜料的通用方法。其优点是比较容易控制晶体的大小和数量。该方法是在适当的钛液浓度、反应温度和 pH 条件下预先形成一定粒径的二氧化钛微结晶, 在二氧化钛结晶开始形成前加入到反应器中, 这样钛盐水溶液 - 云母薄片悬浊液在晶种的诱发下, 形成晶核的时间可大大提前, 而且不论钛盐水溶液的初始过饱和度如何, 都会生成所期待的二氧化钛晶核。在其他条件不变的情况下, 晶核形成的速率不仅与反应物的浓度和反应温度有关, 而且与固液两相的相对运动速度有关, 例如搅拌反应液能加速晶核的生成。外加晶种法能有效地控制钛盐水溶液在适当的范围内进行水解, 不仅能获得均匀的二氧化钛包膜, 而且能有效地抑制游离二氧化钛的生成。游离二氧化钛的存在会产生光散射, 从而降低颜料的珠光光泽, 且在颜料制造过程中, 极难与片状珠光颜料相分离。

### 2.2 自生晶种法工艺

该工艺也是目前制造珠光颜料常用的工艺之一。它的突出优点是省去制备晶种的繁琐操作, 直接将云母薄片与去

离子水、钛盐溶液和其他助剂一起加入到反应器中, 配制成均匀的悬浮液, 借助云母薄片在分级上的不彻底而混入的超微云母粒子 (粒径通常 0.01 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ ) 诱导下成核。从结晶学的理论而言, 反应体系以外的物质 (例如大气中的尘埃) 的存在都会大大加速反应体系晶核的形成, 而且外来物质的性质和晶格结构与结晶物质的性质和晶格结构愈接近, 反应体系自生晶核的倾向性愈大。白云母属于单斜晶系晶体, 其外形结构与六方晶系或斜方晶系相似。无论金红石型还是锐钛型二氧化钛, 它们同属正方晶系。这种结晶外形的相似性, 是自发生成核的直接诱因。自生晶种法制造云母钛珠光颜料通常在较高钛液浓度下进行反应。由于反应体系的过饱和度较大, 二氧化钛结晶可以在几分钟或一瞬间形成, 通过控制不同的工艺条件, 可以得到所期望的晶型和大小不同的二氧化钛结晶, 并沉积于云母薄片上, 形成致密而坚固的二氧化钛包膜。

## 3 二氧化钛结晶的生长模式

液相沉积法生产云母钛珠光颜料为典型的固 - 液非均相反应。通常认为: 在反应体系中, 作为基体的云母薄片首先被钛盐水溶液润湿, 在电解质溶液和反应温度的交互作用下, 云母薄片表面开始活化, 吸附溶液中的离子而带电, 必然在固液界面吸引与云母薄片表面电性相反、电荷相等的离子, 形成所谓“双电层结构”。这种双电层结构正是云母薄片与先前生成的二氧化钛微晶核之间产生电化学吸附的基础。根据基体云母薄片与二氧化钛薄膜之间的离子和原子之间交互作用的不同, 包覆于云母薄片上的二氧化钛多晶膜有层状、岛状和复合三种生长模式。

### 3.1 层状生长模式

通称二维生长模式。当基体云母薄片与由电化学吸附沉积于云母薄片上的二氧化钛晶核之间的交互作用,比微晶核之间的交互作用强时,则二氧化钛多晶膜按层状模式生长,其特点是一层膜生长完后,才会接着生长下一层膜。层状生长能获得均匀而平滑的包膜,因此在同一颜料上能获得均一的干涉色光。

### 3.2 岛状生长模式

也称三维生长模式。当沉积于云母薄片基材之上的二氧化钛微晶之间的交互作用,大于基体云母薄片与二氧化钛微晶间的交互作用时,则二氧化钛薄膜从一开始就以许多小岛的方式生长。二氧化钛微晶核在云母片上沉积后,将向以晶核为中心的外围生长,直至形成包覆整个颜料片的包膜。在生产银白云母珠光颜料时,在同一颜料片上呈现不同干涉条纹。

### 3.3 复合生长模式

当反应体系中的离子或原子之间的相互作用情况相当复杂时,二氧化钛多晶膜可能按照复合生长模式生长。其特点是开始时的钛液饱和条件下按三维生长模式生长一层或几层二氧化钛多晶膜;在不饱和溶液中则按二维模式生长。

在采用自生晶种工艺生产云母钛珠光颜料时,原始包膜材料钛盐溶液一次性加入到反应器中,钛液浓度较高,甚至接近饱和度,按三维方式包膜;反应一段时间之后,随着钛盐溶液浓度的降低,则按二维模式包膜。然而在实际工业生产中,反应体系本身就是一个由多种复杂的电解质溶液和基体云母薄片组成的固-液非均相体系,二氧化钛结晶的产生和生长机理与过程是十分复杂的,不可能按照一种或两种模式进行。

云母钛珠光颜料的二氧化钛多晶膜必须均匀、致密、平滑、纯净,才能获得较高的光折射率和醒目的珍珠光泽。然而在制备和生产过程中,要使二氧化钛包膜达到上述标准,必须严格控制各项工艺参数,使二氧化钛结晶速度控制在适宜的范围内。当需要加速结晶生长时,可以通过在反应体系中加入结晶促进剂;反之可以添加结晶抑制剂。常用的

促进剂有各种长碳链的阳离子表面活性剂,常用的抑制剂有各种水溶性高分子单体化合物或聚合物,如吡咯烷酮等。

## 4 反应条件对二氧化钛包膜的影响

### 4.1 温度

提高反应温度能促进晶体的生长,反之能抑制晶体的长大。在生产大片云母钛珠光颜料时,可适当提高反应温度,利于二氧化钛晶体的生长,以便获得较大的晶体,呈现较强的金属光泽;在生产微细和超微云母钛珠光颜料时,可适当降低反应温度,使反应在比较温和的条件下进行,减慢二氧化钛晶体的生长速度,以获得平滑而致密的二氧化钛包膜,呈现柔和的珍珠或丝绸光泽。

### 4.2 浓度

采用自生晶种工艺生产云母钛珠光颜料时,如果钛盐溶液浓度过高,会使反应体系中的结晶中心增多,晶体来不及长大而形成微细的结晶;浓度过低时,容易形成粗大的结晶。特别应指出的是,在高浓度下生成的颜料,除了导致晶体粒子的生长速度减慢之外,还可能导致出现孪晶等晶格缺陷。在搅拌等机械作用下,粒子与晶体间的相互碰撞,使晶体破碎成为杂质进入晶体中,严重影响颜料制品的纯度,降低其珠光效应。

### 4.3 pH值

无论在反应初期的二氧化钛成核,还是反应后期的晶体生长,pH都至关重要。在制造云母钛珠光颜料过程中,要求反应体系的pH值控制在一个狭小的范围内。如pH值的波动过大,二氧化钛结晶生长时快时慢,可能产生不均质的二氧化钛包膜,最终使颜料制品的光折射率降低。

### 4.4 搅拌强度

搅拌速度快时,二氧化钛晶体粒子的生长速度加快,但搅拌速度超过一定限度,则影响晶体粒子的生长。因此在反应初期往往采用较高的搅拌速度,而一旦反应体系中已有大量二氧化钛晶核生成,搅拌速度应降低,使二氧化钛晶体在较低的搅拌速度下生长。过高的搅拌强度也是结晶掺杂的原因之一。此外,

云母钛珠光颜料生产中不得使用带有螺旋叶片的高剪切力的搅拌机,否则已形成的二氧化钛包膜极易受到损伤和破坏,从而降低颜料的珠光光泽。

实践表明,搅拌强度的控制不当常常是造成颜料膜缺陷和晶格缺陷的主要原因。所谓“颜料膜缺陷”是指二氧化钛多晶膜不连续、厚度不均,没有包覆整个云母薄片,存在“空穴”;“晶格缺陷”是指二氧化钛晶格结构异常,或在晶格中混入杂合原子。这两者都直接影响颜料的珠光效应。

### 4.5 加料时间

短时间内迅速、大量加入钛盐溶液,二氧化钛晶核在极短的时间内大量生成,晶体粒子来不及长大;加料时间长,使二氧化钛晶体粒径不均匀。反应结束后对反应物迅速强制冷却,晶体停止生长;自然冷却,晶体继续生长;在高温下锐钛型二氧化钛晶体会向金红石晶型转变。

### 4.6 杂质和外加添加物

来自空气中的尘埃,水中的钙、镁离子及悬浮物,钛盐溶液中的铁离子都在很大程度上影响二氧化钛在云母薄片上的结晶行为。它们有时作为活化中心载体,诱导形成大量二氧化钛晶核;有时掺杂物与二氧化钛共沉淀,形成混合膜包覆于云母薄片上,从而最终影响颜料的色泽和纯度,这一点在使用硫酸氧钛为包覆材料时影响更加明显。为获得高品质颜料,在反应前需要对硫酸氧钛进行除杂,或者采用适当的掩蔽剂将干扰反应或污染产品的有害金属离子暂时掩蔽起来,使之形成溶于水的稳定络合物,洗涤时清除。

### 4.7 压力

提高反应压力,有利于二氧化钛晶核的形成和生长,沉积于云母薄片上的二氧化钛多晶膜较常压下均匀、致密,但提高反应压力后,反应体系中杂质对结晶影响加剧,杂质掺入晶格,影响二氧化钛多晶膜的纯度,最终影响产品的色相和光泽。加压水解沉积较常压水解生产云母钛珠光颜料反应时间短、单位产量高,但前者半成品的洗涤、过滤和分离比常压法困难得多。