

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822423. X

[51] Int. Cl.

C23C 20/08 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320159C

[22] 申请日 2002.10.1 [21] 申请号 02822423. X

[30] 优先权

[32] 2001.10.4 [33] JP [31] 308682/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010209 2002.10.1

[87] 国际公布 WO2003/031683 日 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.12

[73] 专利权人 日铁矿业株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 中塚胜人

[72] 发明人 岸本章 新子贵史 中塚胜人

[56] 参考文献

JP9 - 187721A 1997.7.22

JP2000 - 345072A 2000.12.12

CN1160027A 1997.9.24

JP5 - 286738A 1993.11.2

JP10 - 330644A 1998.12.15

EP0609897A2 1994.8.10

审查员 傅晓亮

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

覆有二氧化钛膜的粉末及其制造方法

[57] 摘要

一种制备具有基质粉末并在其上形成至少一层二氧化钛膜的粉末的方法，其特征在于，包括将基质粉末分散在 pH7.0 ~ 12.0 的缓冲液中，以制备悬浮液，并向该悬浮液中加入含过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，从而通过悬浮液中的过氧钛酸分解，以控制方式沉积二氧化钛，并在所述基质粉末上涂敷二氧化钛膜。

1. 一种制造覆有二氧化钛膜的粉末的方法，该粉末包含一种在基质粒子上至少具有一层二氧化钛膜的基质粒子，该方法包括将基质粒子悬浮在 pH7.0 ~ 12.0 的缓冲液中，以得到悬浮液，并向该悬浮液中加入含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，由此调整通过悬浮液中的过氧钛酸的分解而诱发的二氧化钛沉积反应，从而用二氧化钛膜涂敷基质粒子。

2. 根据权利要求 1 的制造覆有二氧化钛膜的粉末的方法，其中：含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液的 pH 为 7.0 ~ 12.0。

3. 根据权利要求 1 的制造覆有二氧化钛膜的粉末的方法，其中：在基质粒子上的二氧化钛膜的厚度为 10 ~ 1000nm。

覆有二氧化钛膜的粉末 及其制造方法

技术领域

本发明是关于覆有二氧化钛膜的粉末及制造该粉末的方法。尤其是本发明关于可用于各种用途的覆有二氧化钛膜的粉末，诸如光催化剂粉末、用于彩色墨汁或彩色调节剂的着有兰色或紫红色的颜料粉末、用于塑料或纸张的填料粉末，和用于化妆品的粉末，以及生产这些粉末的方法。

技术背景

到目前为止，本发明人已研制并公开了一种用含有二氧化硅/二氧化钛(下文中也称作氧化钛)的干扰膜包覆黑色磁性粉末，而制得彩色黑磁性粉末的方法(如，JP-A-10-330644)。

本发明人还研制并公开了一种用二氧化钛膜包覆基质粒子，如铁粉末的方法，它包括：通过金属醇盐的水解反应，而在液相中涂敷二氧化钛(下文中也称为氧化钛)膜的方法(如，JP-A-228604)；和通过利用硫酸氧钛溶液中和金属盐的水解反应，在液相中涂敷氧化钛膜的方法(如，JP-A-2000-345072)。除了这些之外，还公开了一种利用氯化钛(IV)溶液，通过金属盐的热水解反应，在液相中涂敷氧化钛膜的方法(如，JP-A-5-286738)。

顺便说一下，由本发明人所研制的用氧化钛膜涂敷等方法仍存在各种问题。

就使用金属醇盐作氧化钛涂膜的原料而言，存在许多问题，例如，由于金属醇盐的水解反应进行得极其迅速，反应体系必须保持在恒温 and 恒湿的条件下；用作原料的金属醇盐相当昂贵；和必须使用有机溶剂作反应溶剂，而该有机溶剂是一种危险物质，例如醇类，并且，防爆设备等的价格是很高的。

另一方面，通过中和金属盐的水解反应，在液相中涂敷氧化钛膜的方法，存在的缺点是基质粒子悬浮液在反应的初始阶段或最终状态成为酸性。另外通过金属盐的热水解反应而在液相中涂敷氧化钛膜的方法，存在的缺

点是基质粒子悬浮液在高温下成为酸性。

在通过中和金属盐的水解反应，而涂敷氧化钛膜的方法中，难以使用铁粉末等作为基质，这是因为它在酸性环境中是高度可腐蚀的。

发明的公开

本发明是克服上述相关技术的缺点因此提供一种安全且价廉的覆有二氧化钛膜的粉末，并对酸性环境中高度可腐蚀的铁粉末等，也能易于用作基质。本发明还提供一种制造涂覆粉末的方法。

作为发明研究的结果，本发明人通过使用如下构成成功地解决了上述问题。

即，本发明如下。

(1) 覆有二氧化钛膜的粉末包括在其上提供至少一层二氧化钛膜的基质粒子。

其中通过将基质粒子悬浮在 pH7.0 ~ 12.0 的缓冲溶液中，以形成悬浮液，并向该悬浮液中添加含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，由此调整通过过氧钛酸在悬浮液中的分解所诱发的二氧化钛沉积反应而用二氧化钛膜涂敷基质粒子。

(2) 根据上述(1)的覆有二氧化钛膜的粉末，其中含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，其 pH 值为 7.0 ~ 12.0。

(3) 根据上述(1)的覆有二氧化钛膜的粉末，其中，基质粒子上的二氧化钛膜的厚度为 10 ~ 1000nm。

(4) 一种制造覆有二氧化钛膜粉末的方法，其包含一种在其上提供至少一层二氧化钛膜的基质粒子，方法包括将基质粒子悬浮在 pH7.0 ~ 12.0 的缓冲液中，以获得悬浮液，并向该悬浮液中添加含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，通过调整过氧钛酸在悬浮液中的分解所诱发的二氧化钛沉积反应，并用二氧化钛膜涂敷基质粒子。

(5) 根据上述(4)的制造覆有二氧化钛膜粉末的方法，其中含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液的 pH 为 7.0 ~ 12.0。

(6) 根据上述(4)的制造覆有二氧化钛膜粉末的方法，其中在基质粒子上的二氧化钛膜厚度为 10 ~ 1000nm。

本发明的覆有二氧化钛粉末和制造该粉末的方法，其优点是成膜反应

可在 5~50℃ 的通常温度下进行，并使基质粒子悬浮液保持在 pH 为 7.0~12.0 的中性或弱碱性状态，即使是在酸性环境中会高度腐蚀的铁粉末等，都可用作基质。

而且，在本发明的覆有二氧化钛膜粉末和其制造方法中，除了在酸性环境下会高度腐蚀的铁粉末等以外，在 pH 为 5 或低于 5 的酸性环境条件下，进行溶解的例如碳酸钙，也可用作基质粒子。

附图简要描述

图 1 是表示对实施例 1 中获得的覆有二氧化钛膜的坡莫合金粉末的光谱反射率曲线示图。

图 2 是表示对实施例 2 中获得的覆有二氧化钛膜的铁粉末的光谱反射率曲线示图。

图 3 是表示对实施例 3 中覆有二氧化硅/二氧化钛二层膜的坡莫合金粉末的光谱反射率曲线示图。

实施发明的最佳方式

用于制造本发明的覆有二氧化钛膜粉末的基质粒子没有特殊限定。基质粒子可以是含有金属的无机材料或有机材料，或者，可以是磁性材料、介电材料、导电材料、绝缘材料等中的任何材料。就基质是金属而言，它可以是诸如铁、镍、铬、钛、或铝等中的任何金属。然而，要使用磁特性基质的情况下，最好利用一种具有磁特性的，例如铁。这些金属可以是合金。如上述，就使用具有磁特性的基质来说，最好是铁磁合金。

在粉末的基质是金属化合物时，其典型的实例包括上述金属的氧化物，例如可以由以下金属的氧化物制得：即铁、镍、铬、钛、铝、硅等的氧化物，钙、镁、钡等的氧化物，或这些氧化物的组合物，除金属氧化物外，其他金属化合物的实例，包括金属氮化物、金属碳化物、金属硫化物、金属氟化物、金属碳酸盐、金属磷酸盐，等等。

进而，除了金属化合物外，可使用的基质粒子的化合物，特别是类金属的或非金属的氧化物、碳化物、或氮化物，诸如，二氧化硅和玻璃珠。其他可使用的无机材料包括无机中空粒子，诸如 Shirasu 球体(空心硅酸盐粒子)、空心碳微球体(Kreca 球体)、熔融氧化铝泡、高度分散的硅胶、白碳、

空心二氧化硅微球体、空心碳酸钙微球体、碳酸钙、珍珠岩、滑石、膨润土、云母，诸如，合成云母和白云母、高岭土，等等。

优选的有机材料是树脂粒子。树脂粒子的实例包括纤维素粉末、醋酸纤维素粉末、聚酰胺、环氧树脂、聚酯、蜜胺树脂、聚氨脂类、醋酸乙烯树脂、硅树脂，和通过丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯、丙烯、及其衍生物的聚合或共聚而得到球体或粉碎粒子。特好的树脂粒子是通过丙烯酸或甲基丙烯酸酯聚合得到的球状丙烯酸树脂粒子。

基质形状的实例包括球状体、近似球状体、各向同性体，例如，有规的多面体、矩形的平行六面体、球状体、和多面体，诸如，菱面体、扁平体、和针状体(筒状和棱柱状)。也可使用由完全无规形状的粒子所形成的粉末，诸如粉碎粒子。虽然这些基质，在粒径方面没有特殊限定，但它们的粒径优选为 0.01 μm 到几个 μm 。

在制造本发明的覆有二氧化钛粉末时，在悬浮基质粒子所使用的缓冲液，没有特殊限定，只要它是具有 pH7.0-12.0 的中性或弱碱性的就可以。其实例包括 Tris 体系、硼酸体系、硼酸盐体系、磷酸体系、磷酸盐体系、甘氨酸体系、碳酸盐体系，等等。

在制造本发明的覆有二氧化钛粉末中，所使用的含过氧钛酸的过氧化氢-氨水混合液，没有特殊限制，然而，优选是这种溶液具有比要悬浮基质粒子的缓冲液要高的 pH 值。

制备混合液的方法没有特殊限制，其实例包括如下方法。

(1) 一种方法是其中在仅与氨水混合时，产生氢氧化钛的原料(下文也称作钛源)，诸如钛醇盐、氯化钛溶液、或硫酸钛溶液，与氨水和过氧化氢水溶液混合，以直接制备混合溶液。

上述方法中，所用钛源中的钛价，并限定为 4 价，可以是 3 价的，例如可使用氯化钛(III)。

(2) 另一种方法是其中将已经含有过氧钛酸的黄色透明溶液的工业产品，如由 Furwuchi Chemical Laboratories, Ltd 制造的其商品名 “New TAS Fine”，或根据日本专利 No. 2938376，由 Tanaka Tensha 制造的商品名 “PTA Solution”，与氨水和过氧化氢水溶液混合，以制备混合液。

在制造本发明的覆有二氧化钛膜粉末中，将含有过氧钛酸的过氧化氢-氨水的混合溶液添加到基质粒子的悬浮液中，以进行二氧化钛沉积反应，

该沉积反应是由过氧钛酸的分解诱发产生的。在该操作中的反应温度没有特殊限定。

另一方面,本发明的优点,在于成膜反应,可在 5~50℃ 的普通温度下进行,而且使基质粒子悬浮液保持在 pH 为 7.0~12.0 的中性或弱碱性状态下。

本发明中,通过过氧钛络合物的分解反应而形成的氧化钛膜,可与一种或多种金属氢氧化物、金属氧化物等的透明膜一起以透明膜沉积,由此可形成二层或更多层的涂敷膜。在这种情况下,通过调整多层涂膜(覆盖基质粒子并能参与光干扰的膜层)的每层厚度,可具有特殊功能。

例如,用多层膜涂敷基质粒子,多层膜包括二氧化钛膜和一种或多种其他物质以形成光干扰多层的薄膜。因此,不需使用任何颜料或染料,就能根据选择波长的光反射,使粉末着色成所需要的明亮色泽。

在这种情况下,需要事先选定基质粒子的材料、基质粒子的形状、基质粒子的粒径、涂敷层的数目、涂敷层沉积的次序、每种涂层的材料、和所需反射光的波长。

尤其是选择基质粒子和涂层的材料,是指确定这些材料的复数折射率(complex indexes)。

确定基质粒子和涂层的复数折射率,是涉及层之间菲涅耳反射系数和层之间的振幅反射强度的计算。

在选择基质粒子形状导致需要根据粒子形状进行修正所存在的情况,将在下面描述。

通过选择基质粒子的粒径,确定基质粒子曲率和多层膜的曲率。在不确定其曲率的情况下,很难对用于监测膜厚度的分光光度特性进行修正,这将在下面描述。

选择涂层数是与确定 R_{flat} 值有关,这将在下面描述。在基质粒子是扁平板状材料的情况下,通过将预先选定的基质粒子材料值(复数折射率)、涂层数、涂层沉积次序、各涂层的材料(复合折射率)、和所要求反射光的波长的值引入如下递归公式 1 中,并解该公式,以确定多层膜的反射强度 R_{flat} 。

(公式 1)

$$R_{j+1,j} = \frac{r_{j+1,j} + R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}{1 + r_{j+1,j} R_{j,j-1} \exp(-2i\delta_j)}$$

$$2\delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j$$

(公式中, $R_{j+1,j}$: 是从最下面的第“j”层和其直接上覆层之间的振幅反射强度,

j : 为 1 或更大的整数($j-1=0$ 表示基质),

i : 虚数单位,

$r_{j+1,j}$: 从最下层的第“j”层和其直接上覆层之间的界面的菲涅耳反射系数,

$R_{j,j-1}$: 从最下层的第“j-1”层和其直接上覆层之间的振幅反射强度,

$2\delta_j$: 从最下面到第“j”层中的相差,

λ : 所要求反射光的波长,

n_j : 从最下层的第“j”层的复合反射系数,

d_j : 从最下层的第“j”层的厚度,

ϕ_j : 从最下层的第“j”层上的光的入射角。)

用于根据基质粒子形状而修正这样获得的多层膜反射强度 R_{flat} 值的方法, 没有特殊限定。然而, 在粒子形状为球形、近似球形, 或无规则形状的情况下, 优选的方法是将 R_{flat} 值引入下式 2: (公式 2)

$$R(\lambda) = \int_0^{\pi/2} \sin 2\theta \cdot R_{\text{flat}}(\lambda, \theta) \cdot d\theta$$

(式中 θ 表示到达最外层的入射角), 并测定每个涂层的厚度, 以至使在所要求的波长下 $R(\lambda)$ 值成为最大或最小。将 R_{flat} 值代入公式 2, 意思是通过使覆有多层膜的粉末上的光入射角的分布接近于一个涂覆的半球上的光入射角的分布, 而修正公式 1 的解。

通过利用计算机模拟可有效地完成上述的各涂层厚度的测定。随后在基质粒子上沉积各个涂层膜, 以致得到通过上述的方法确定的膜厚度。

然而, 如下应当指出, 在用于制造覆有多层膜粉末的实际沉积膜操作中, 如上所述, 在直接监测实际膜厚度时, 不可能进行膜沉积刚好达到所设计的厚度。鉴于这种问题, 可采用一种方法, 其中, 在膜沉积操作时取代监测膜厚度的是, 用分光光度计测定涂覆各涂覆层的物体的反射强度达到最大或最小的反射强度时的波长, 并同时, 当达到最大或最小反射时的波长达到相当于目标膜厚的值时, 终止膜沉积的操作。

然而, 在基质是粉末的情况下, 在最大或最小反射时波长的测定值和

膜厚度之间的关系随着各涂层曲率而变化的这取决于粒子的形状和粒子直径。这就提出了一个问题，当沉积膜时，以使用分光光度计测定最大或最小反射时的波长成为目标值，然而，最终获得的覆有多层涂膜粉末，并不能在所要求的波长下显示出所要求的反射强度。因此需要根据各涂层的曲率进行修正，这种修正取决于基质粒子的形状和直径。

这种修正方法没有特殊限定。然而，所使用的方法优选包括：以几种不同递度的厚度的各选择的涂层而涂覆所选择的基质粒子，由此获得修正粒径用的涂膜粉末，测量修正粒径用的涂膜粉末的各涂层的实际厚度(d_M)；用分光光度计检测各修正粒径用的涂膜粉末的各涂层的光学厚度(nd)；确定修正粒径用的各个涂膜粉末的各涂层的光学厚度(nd)对涂层实际厚度和复数折射率的实数项(n)的积(nd_M)的比例，即 nd/nd_M ；用递归公式 1 中的 $2\delta_j$ 值乘以比率(nd/nd_M)，以确定多层膜的反射强度，来修正具有涂层粉末的分光光度特性；并沉积涂层，以致产生修正的分光光度特性。

顺便说一下，用于测量修正粒径用的涂膜粉末各个涂层的实际厚度(d_M)的方法，没有特殊限定。然而，优选通过剖切修正粒径用的各个涂膜粉末的粒子检测剖切部分而测量厚度。

为了测量各个涂层的实际厚度(d_M)，优选利用聚焦离子束(FIB)对修正粒径用的涂膜粉末粒子进行剖切加工，因为其剖面清晰。

随后，制造多层涂膜粉末，以致使各个涂膜具有用上述方法确定的修正分光光度特性。

为了通过用光干扰多层薄膜进行涂敷，获得所要求的色调的明亮粉末，最好通过上述方法进行多层涂敷。然而，为了由具有约 10% 容差的分光光度特性，仅计算沉积在基质粒子上的单层膜厚度，可使用下公式 3，该公式 3 是当复数折射率的虚数项为 0 时，和当 $j=1$ ， $\phi \equiv 0$ 时，由公式 1 推导出来的。

$$\text{(公式 3)} \quad nd = (k/4) \lambda$$

(该公式中， n 是单层膜的复数折射率的实数项， k 是干扰级次；和 λ 是波峰或波谷的波长。)

实施例

以下参照实施例更详细地讲解本发明，当然本发明的范围并不限于这些实施例。

实施例 1(制造覆有二氧化钛膜的坡莫合金粉末)

试样 1

制备含有悬浮基质粒子的缓冲溶液

在去离子水中溶解 29.8g 氯化钾(由 Kanto Chemical Co.Ltd 制造, Shika, 一级化学制剂)和 24.7g 硼酸(由 Kanto Chemical Co. Ltd 制造, Shika, 一级化学制剂)。将液量调整到 1 升。由此得到 0.4mol/l 的氯化钾-硼酸混合溶液(下文中称作溶液 A)。

随后, 在去离子水中溶解 16.0g 氢氧化钠(由 Kanto Chemical Co. Ltd 制造, shika, 一级化学制剂), 并将液量调整 1 升。由此得到 0.4mol/l 的氢氧化钠溶液(下文中称作溶液 B)。

将 200g 溶液 A 与 80g 溶液 B 混合, 制备用于悬浮基质粒子在其中的缓冲液, 用于悬浮基质粒子的缓冲溶液的 pH 为 9.1。在该缓冲液中悬浮 30g 片状的坡莫合金粉末(商品名, 78 坡莫合金片, 由 Fukuda Foil & Powder Co. Ltd 制造), 该粉末的平均粒径为 17.4 μ m(用 Microtrack HRA Type 9320-X100 粒子尺寸分析仪测定; 由 HONEYWELL.Inc.制造)。由此获得其中含有悬浮的基质粒子的缓冲溶液。

制备滴加液

通过混合 13.3g 的 20% 氯化钛(III)溶液(由 Kanto Chemical Co., Ltd 制造; Shika, 一级化学制剂), 27.3g 的 28% 氨水(由 Kanto Chemical Co.Ltd; Shika, 一级化学制剂), 和 13.3g 的 31% 过氧化氢(由 Kanto Chemical Co.Ltd.制造; 特级化学制剂)。得到含有过氧钛酸的黄色透明溶液(下文称作滴加液), 该滴加液的 pH 为 10.0。

涂敷二氧化钛膜

在搅拌下, 以 1.5ml/min 加料速度, 将滴加液全部滴加到含有悬浮基质粒子的缓冲液中并将所得混合物老化 2 小时。这样, 由液体中的过氧钛酸产生二氧化钛, 并沉积在基质粒子的表面上, 由此基质粒子上涂有一层二氧化钛膜。

经老化后, 停止搅拌, 使悬浮液中的粒子沉积, 除去上清液。上清液是无色透明的。

通过倾析法, 用去离子水进一步清洗该粒子, 然后在 120℃下干燥 2 小时, 获得覆有二氧化钛膜的坡莫合金粉末。

试样 2, 3, 4, 5, 和 6

除了悬浮的基质粒子的量和滴加液的组成外, 其他使用的条件与试样 1 相同。用于试样 1-6 的悬浮的基质粒子量和滴加液组成示于表 1 中。

表 1: 悬浮的基质粒子量和滴加液组成

	基质粒子的量 (g)	氯化钛溶液的量 (g)	氨水的量 (g)	过氧化氢的量 (g)
实施例 1	40	8.3	17.1	8.3
实施例 2	40	13.3	27.3	13.3
实施例 3	40	16.7	34.2	16.7
实施例 4	30	16.7	34.2	16.7
实施例 5	20	16.7	34.2	16.7
实施例 6	4	16.7	34.2	16.7

结果评价

使用用于紫外/可见/近红外区的分光光度计(具有集成球型 ILN-472 型 V-570; 由 Japan Spectroscopic Co. Ltd.制造)检测而获得的光谱反射曲线示于图 1 中。

由示于图 1 的曲线中的波峰和波底的波长计算的膜厚度 (假设未经受热处理的二氧化钛膜的复数折射率的实数项为 2.0), 和在 1kOe 的施加磁场中测定的磁化强度示于表 2 中, 使用样品 - 振动磁力计 (TM-VSM1014-MRO-N 型; 由 Tamagawa Seisakusho Co. Ltd.制造)测量 1kOe 的施加磁场中的磁化强度。并用如下等式计算膜厚度。

$$nd=k/4 \lambda$$

(n 是二氧化钛膜的复数折射率的实数项; k 是干扰级次; 和 λ 是波峰或波谷的波长。)

表 2: 由光谱反射曲线中的波峰和波底波长计算的膜最度和在 1kOe 施加的磁场中的磁化强度

	膜厚(nm)	在 1kOe 施加磁场中的磁化强度(emu/g)
基质粒子		59.6
试样 1	46	58.4
试样 2	64	57.7
试样 3	79	57.3
试样 4	108	56.6
试样 5	179	55.3
试样 6	988	35.5

实施例 2(制备覆有二氧化钛膜的球状铁粉末)

试样 1

制备含有悬浮的基质粒子的缓冲溶液

将 40g 平均粒径为 3.3 μ m(通过 BASF AG 测量)的球状铁粉末(商品名, ES, 由 BASF AG 制造)悬浮在实施例 1 中获得的用于悬浮基质粒子的缓冲溶液中, 由此得到其中含有悬浮基质粒子的缓冲液。

制备滴加液

通过混合 10.0g 的 20% 氯化钛(III)溶液(由 Kanto Chemical Co. Ltd. 制造, Shika, 一级化学制剂), 20.5g 的 28% 氨水(由 Kanto Chemical Co. Ltd 制造, Shika, 一级化学制剂), 和 10.0g 的 31% 过氧化氢(由 Kanto Chemical Co. Ltd. 制造; 特级化学制剂), 得到含有过氧钛酸的黄色透明滴加液, 该滴加液的 pH 为 10.0。

涂敷二氧化钛膜

在搅拌下, 以 1.5ml/min 的加料速度, 将滴加液全部滴加到含有悬浮基质粒子的缓冲液中, 并将得到的混合物老化 2 小时。由此, 从液体中的过氧钛酸产生二氧化钛, 并沉积在基质粒子的基面上, 由此, 基质粒子上涂敷有二氧化钛膜。

老化之后, 停止搅拌, 使悬浮液中的粒子沉积, 除去上清液。该上清液呈无色并透明。

通过倾析法, 用去离子水进一步清洗该粒子, 然后在 120 $^{\circ}$ C 下干燥 2 小时, 以得到覆有二氧化钛膜的铁粉末。

试样 2 和 3

除了滴加液的组成外，使用与试样 1 相同的条件。用于试样 1-3 的滴加液组成示于表 3。

表 3: 滴加液的组成

	氯化钛溶液的量(g)	氨水的量(g)	过氧化氢的量(g)
试样 1	10.0	20.5	10.0
试样 2	15.0	30.8	15.0
试样 3	20.0	41.0	20.0

结果的评价

使用用于紫外/可见/近红外区的分光光度计(具有集成球型 ILN-472 的 V-570 型, 由 Japan Spectroscopic Co. Ltd.制造)测量获得的光谱反射曲线示于图 2。

由示于图 2 的曲线中的波峰和波底的波长计算的膜厚度 (假设未经受热处理的二氧化钛膜的复数折射率的实数项为 2.0), 并在 1kOe 的施加磁场中测量的磁化强度示于表 4 中。用样品-振动磁力计(TM-VSM1014-MRO-N 型; 由 Tamagawa Seisakusho Co. Ltd.制造)测量在 1kOe 施加磁场中的磁化强度。使用以下等式计算膜厚度。

$$nd=k/4 \lambda$$

(n 是二氧化钛膜的复数折射率的实数项; k 是干扰级次; 和 λ 是波峰和波谷的波长。)

表 4: 由光谱反射曲线中的波峰和波谷的波长所计算的膜厚和在 1kOe 施加磁场中的磁化强度

	膜厚(nm)	1kOe 施加磁场中的磁化强度(emu/g)
基质粒子		47.9
试样 1	46	47.3
试样 2	64	47.0
试样 3	79	45.1

实施例 3(制造涂有二氧化硅/二氧化钛二层膜的坡莫合金粉末)

样品 1

制备涂敷二氧化硅膜的滴加液

在去离子水中溶解 5g 硅酸钠(由 Kanto Chemical Co. Ltd.制造, Shika, 一级化学制剂), 并将液量调整到 100g。由此得到用于涂敷二氧化硅膜的滴加液。

制备含有悬浮基质粒子的缓冲液

将 40g 与实施例 1 一样的片状坡莫合金粉末悬浮在实施例 1 中获得的用于悬浮基质粒子的缓冲液中, 由此得到其中含有悬浮基质粒子的缓冲液。

涂敷二氧化硅膜

在搅拌下, 以 1.0ml/min 的加料速度, 将 75.0g 用于涂敷二氧化硅膜的滴加液滴加到含有悬浮基质粒子的缓冲液中, 并将得到的混合物老化 2 小时。由此, 从液体中的硅酸钠产生二氧化硅并沉积在基质粒子表面上, 由此, 基质粒子上涂敷有二氧化硅膜。

老化之后, 停止搅拌, 使悬浮液中的粒子沉积, 并除去上清液, 该上清液呈无色并透明。

通过倾析法, 用去离子水进一步清洗该粒子, 然后 120℃ 下干燥 2 小时, 得到覆有二氧化硅膜的坡莫合金粉末。

通过混合 5.0g 的 20% 氯化钛(III)溶液(由 Kanto Chemical Co. Ltd.制造, Shika, 一级化学制剂), 10.3g 的 28% 氨水(由 Kanto Chemical Co.Ltd 制造, Shika, 一级化学制剂), 和 5.0g 的 31% 过氧化氢(由 Kanto Chemical Co.Ltd. 制造, 特级化学制剂), 得到含有过氧钛酸的用于涂敷二氧化钛膜的黄色透明滴加液, 该滴加液的 pH 为 10.0。

制备含有悬浮的覆有二氧化硅膜粉末的缓冲液

将 30g 上述步骤中得到的覆有二氧化硅膜粉末悬浮在实施例 1 中得到的用于悬浮基质粒子缓冲液中, 由此获得其中含有悬浮其中的覆有二氧化硅膜粉末的缓冲溶液。

涂敷二氧化钛膜

在搅拌下, 以 1.5ml/min 的加料速度, 将用于涂敷二氧化钛膜的滴加液全部滴加到含有悬浮的覆有二氧化硅膜粉末的缓冲液中, 并将得到的混合物老化 2 小时。从液体中的过氧钛酸产生二氧化钛并沉积在涂有二氧化硅膜粉末的表面上, 由此, 覆有二氧化硅膜粉末上又涂上一层二氧化钛膜。

老化后, 停止搅拌, 使悬浮液中的粒子沉积, 并除去上清液, 该上清液呈无色并透明。

通过倾析法, 用去离子水进一步清洗该粒子, 然后在 120°C 下干燥 2 小时, 得到覆有二氧化硅/二氧化钛二层涂膜的坡莫合金粉末。

样品 2、3 和 4

除了用于涂敷二氧化钛膜的滴加液组成外, 其他利用和实例 1 相同的条件。用于样品 1~4 涂敷二氧化钛膜的滴加液组成示于表 5。

表 5: 用于涂敷二氧化钛膜的滴加液组成

	氯化钛溶液的量(g)	氨水的量(g)	过氧化氢的量(g)
样品 1	5.0	10.3	5.0
样品 2	6.7	13.7	6.7
样品 3	8.3	17.1	8.3
样品 4	10.0	20.5	10.0

结果的评价

使用用于紫外/可见/近红外区的分光光度计(具有集成球型 ILN-472 的 V-570 型, 由 Japan Spectroscopic Co. Ltd. 制造)测量获得的光谱反射曲线示于图 3。

假设坡莫合金的复数折射率为 $2.1-4.0i$, 这等于镍的值; 未经热处理的二氧化硅膜的复数折射率的实数项为 1.5; 而未经热处理的二氧化钛膜的复数折射率的实数项为 2.0 的条件下, 通过将图中的曲线弯曲适合到根据 Fresnel 理论计算的光谱反射率曲线值, 而由此计算膜的厚度。

膜厚度的计算值和在 1kOe 施加磁场中测定的磁化强度示于表 6。使用样品-振动磁力计(TM-VSM1014-MRO-N 型); 由 Tamagawa Seisa Kwsho Co. Ltd. 制造)测量 1kOe 施加磁场中的磁化强度。

表 6: 由光谱反射曲线中的波峰和波底波长计算的膜厚和 1kOe 施加磁场中的磁化强度

	膜厚(nm)	1kOe 施加磁场中的磁化强度(emu/g)
基质粒子		59.6
涂有二氧化硅膜作为第一层涂敷后(对各个样品)	61	57.5
样品 1	24	56.2
样品 2	32	55.8
样品 3	45	55.2
样品 4	56	54.7

实施例 4(制造覆有二氧化钛膜的碳酸钙粉末)

样品 1

制备含有悬浮基质粒子的缓冲液

将 10g 亮度 L^* 为 96.74(使用用于紫外/可见/近红外区的分光光度计型 V-570 测量, 装有集成球型 ILN-472, 由 Japan Spectroscopic Co. Ltd. 制造) 的重碳酸钙粉末(商品名, Tankaru F#300, 由 Nittetsu Mining Co. Ltd. 制造) 悬浮在实施例 1 中获得的用于悬浮基质粒子的缓冲液中, 得到含有悬浮其中的基质粒子的缓冲液。

制备滴加液

通过混合 15.0g 的 20% 氯化钛(III)溶液(由 Kanto Chemical Co. Ltd. 制造, Shika, 一级化学制剂), 30.8g 的 28% 氨水(由 Kanto Chemical Co. Ltd. 制造, Shika, 一级化学制剂), 和 15.0g 的 31% 过氧化氢(由 Kanto Chemical Co. Ltd. 制造, 特级化学制剂), 得到含有过氧钛酸的黄色透明滴加液。该滴加液的 pH 为 10.0。

涂敷二氧化钛膜

在搅拌下, 以 1.5ml/min 的加料速度, 将全部滴加液滴加到含有悬浮基质粒子的缓冲液中, 并将得到的混合物老化 2 小时。由此, 由液体中的过氧钛酸产生二氧化钛, 并沉积在基质粒子表面上, 由此基质粒子上涂敷有一层二氧化钛膜。

老化后, 停止搅拌, 使悬浮液中的粒子沉积, 除去上清液, 该上清液呈无色并透明。

通过倾析法, 用去离子水进一步清洗该粒子, 然后在 120℃ 下干燥 2 小时, 得到涂有二氧化钛膜的碳酸钙粉末。

结果评价

沉积的二氧化钛的量为 10wt%, 通过用于紫外/可见/近红外区的分光光度计(具有集成球型 ILN-472 的型 V-570, 由 Japan Spectroscopic Co. Ltd. 制造) 检测获得的亮度 L^* 为 97.65。

工业应用性

本发明的覆有二氧化钛膜的粉末和其制造方法, 具有如下优点, 即, 成膜反应可在 5~50℃ 的普通温度下进行, 同时能使基质粒子悬浮液保持

pH7.0 ~ 12.0 的中性或弱碱性状态,即使是在酸环境中高度腐蚀的铁粉末等,都可用作基质,这种基质可用膜涂敷,而不改变基质。而且,本发明的覆有二氧化钛膜的粉末和其制造方法中,除了可以使用在酸性环境中高度腐蚀的铁粉末等之外,在 pH5 或更低的酸性条件可溶解掉的基质,如碳酸钙,也能用作基质粒子。

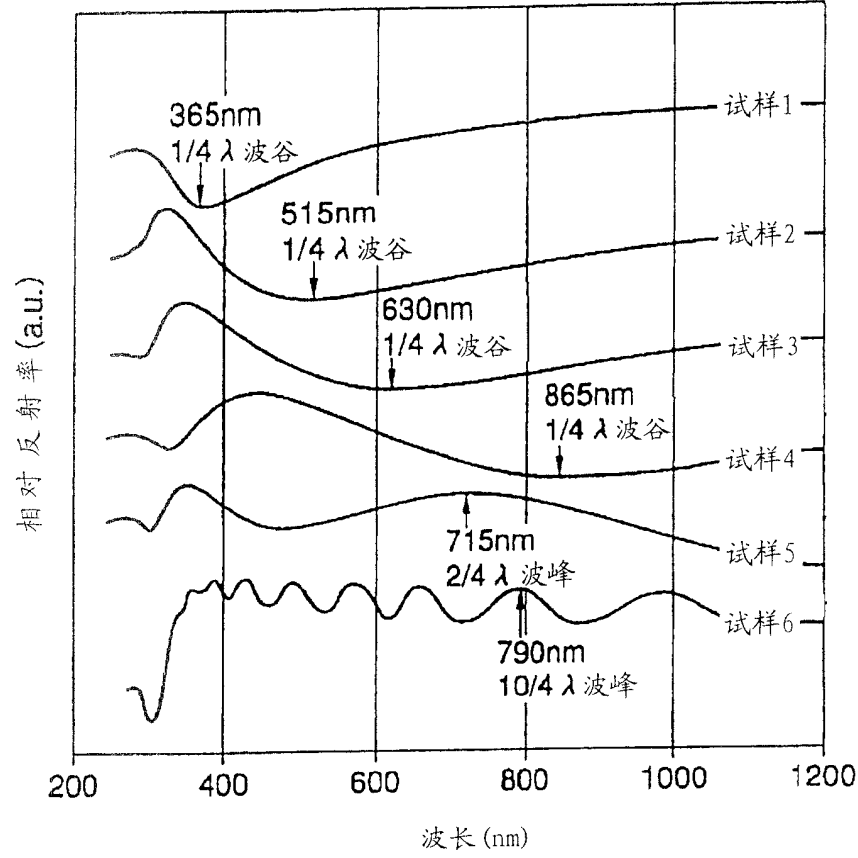


图 1

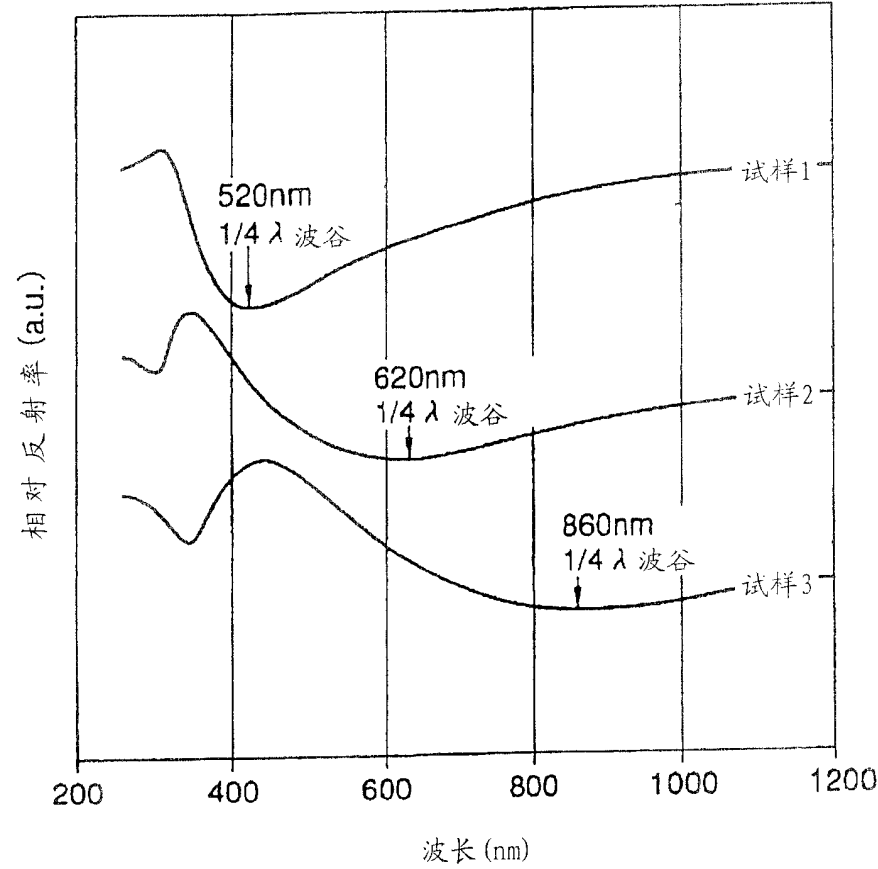


图 2

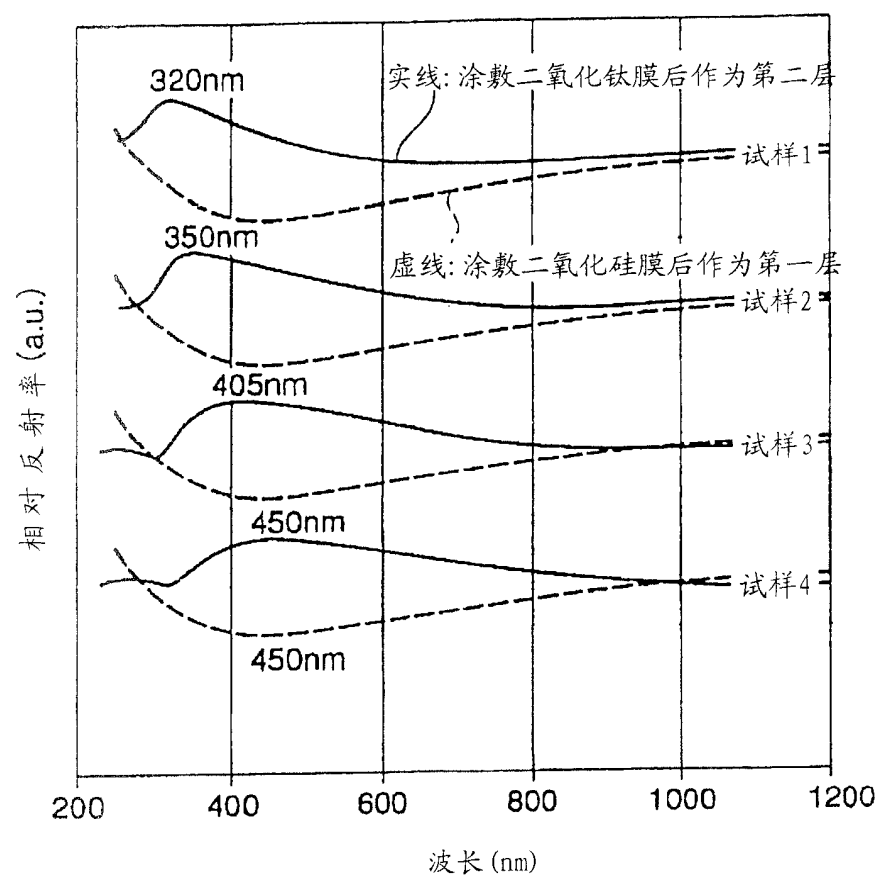


图 3