

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

题目： 水热法制备无机色料包裹体硅酸锆的研究

Hydrothermal Synthesis Research inorganic pigments of
zirconium silicate inclusions

学 号： 201030451304

姓 名： 龙彬

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 谢志祥

完成日期： 2014. 5. 25

摘 要

包裹色料具有优良的高温稳定性和化学稳定性，它不仅能扩展出新的调和色，而且可以用来改善被包裹色料的原有多方面的性能。对包裹色料的研发和开发将极大地丰富传统陶瓷色料的种类，具有广阔的应用前景。本文对包裹色料的包裹体硅酸锆 (ZrSiO_4) 进行了研究。

本文研究了一种制备合成硅酸锆的方法——“水热法制备硅酸锆”，以氯氧锆和硅酸乙酯为原料，NaF 为矿化剂，采用微波水 (Microwave-Hydrothermal, M-H) 在 180°C 下制备高纯的硅酸锆纳米粉体。并利用 X 射线 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对所合成的硅酸锆粉体进行了研究。

研究了水热温度；pH；保温温度对合成硅酸锆的影响，提出了最佳生产工艺条件。pH 值的升高会影响到其衍射峰的强度，pH 值越高，衍射峰越强。适当提高水热温度可以使得单层硅酸锆的母片定向生长明显。在 pH 为碱性条件下，水热温度大于 180°C 形成的硅酸锆的形貌密实，有利于色料的包裹。

关键字：水热法 硅酸锆 pH 水热温度 保温时间

Abstract

Parcels pigment has excellent high temperature stability and chemical stability , it can not only reconcile the expansion of a new color , and can be used to improve many aspects of the original pigment wrapped performance . For research and development parcels pigment will greatly enrich the kind of traditional ceramic pigment , and has broad application prospects. This paper parcel pigment zirconium silicate inclusions (ZrSiO_4) were studied.

In this paper, a method for producing synthetic zirconium silicate - " Hydrothermal Synthesis of zirconium silicate ," to zirconium oxychloride and TEOS as raw materials , NaF as the mineralizing agent , microwave water (Microwave-Hydrothermal, MH) at 180°C under the preparation of high purity zirconium silicate nanopowders . And the use of X -ray (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) for the synthesis of zirconium silicate powder were studied.

Studied hydrothermal temperature ; pH; influence of temperature on the synthesis of zirconium silicate insulation , put forward the best production process conditions. pH value rises to affect the intensity of the diffraction peaks , the higher the pH , the stronger peaks . An appropriate increase in the temperature of hot water can make a single layer of zirconium silicate master directional growth significantly . In the alkaline pH conditions, the hot water temperature is higher than 180°C morphology formed dense zirconium silicate conducive toner package.

Keyword : hydrothermal zirconium silicate pH hydrothermal
temperature Holding time

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
1 前言	1
2 文献综述.....	2
2.1 无机陶瓷色料.....	2
2.1.1 应用温度.....	2
2.1.2 呈色类型.....	3
2.1.3 使用方向.....	3
2.1.4 晶体结构.....	3
2.2 无机色料包裹体硅酸锆.....	4
2.2.1 硅酸锆理化性能及应用.....	4
2.2.2 锆基色料.....	4
2.2.2.1 离子取代型锆基色料.....	5
2.2.2.2 异晶包裹型锆基色料.....	6
2.3 硅酸锆制备方法.....	6
2.3.1 固相法.....	6
2.3.2 沉淀法.....	6
2.3.3 水热法.....	7
2.3.4 溶胶-凝胶法.....	7
2.3.5 非水解溶胶-凝胶法.....	7
2.4 氟化物矿化剂.....	8
2.4.1 矿化剂的作用机制.....	8
2.5 微波水热法制备硅酸锆纳米粉体.....	9
2.6 样品的结构及其性能表征法.....	10
2.6.1 物相结构分析.....	10
2.6.2 显微结构分析.....	10
3 实验部分.....	11
4 实验结果与讨论.....	13
5 结 论	17
6 经济分析.....	18
致谢	19
参考文献.....	20

1 前言

硅酸锆（ ZrSiO_4 ）目前被视为色料保护提优秀的选择，因为其折射率高 1.93-2.01，属于四方晶系，具有优良的化学及相稳定性、高熔点、高热传导率和抗震性以及良好的离子掺杂性，使其具有广泛的应用前景。它是一种优质、廉价的乳浊剂，被广泛应用于各种建筑陶瓷、卫生陶瓷、日用陶瓷、一级工艺品陶瓷等的生产中，硅酸锆颜料具有高温化学稳定性和呈色范围宽等优点，在新型陶瓷釉料中具有重要的使用价值^[1-2]。硅酸锆之所以在陶瓷生产中得以广泛应用，还因为其化学稳定性好，因而不受陶瓷烧成气氛的影响，能显著改善陶瓷坯釉结合性能，提高陶瓷釉面硬度。硅酸锆也在电视行业的彩色显像管、玻璃行业的乳化玻璃、搪瓷釉料生产中得到了进一步的应用。

天然硅酸锆通常含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、和 TiO_2 等杂质，纯度较低，难以满足高科技产品的要求。因此，合成高纯、超细、低团聚的硅酸锆粉体具有重要的意义。高纯度硅酸锆的合成温度高达 1400°C 以上，严重地制约了其生产应用。

近年来，各种湿化学方法广泛应用于陶瓷粉体的合成与制备，尤其在制备高纯、均一、超细的多组分粉体方面显示了令人振奋的有点。目前制备硅酸锆粉体的湿化学方法主要有共沉淀法^[3]、微乳液法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、非水解溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7]以及另外一些基于气溶胶的化学方法。

水热法在低温下可以合成高纯度的硅酸锆粉体，但其合成时间长，效率低能耗高。自引入化学领域以来，人们在利用微波诱导或加速某些类型的化学反应同时，也在探索能够将微波与物质相互作用时表现出的热效应和非热效应应用于超细粉体材料的制备。微波水热法是将微波引入水热反应体系中，基于微波体加热的特性，有可能使得反应体系在较短的时间内被均匀加热，促进晶核的萌发，加速进化效率，降低晶化温度和减少晶化时间。基于此，本文拟通过微波水热法来实现硅酸锆超细粉体的合成，并探讨水热温度；pH；保温时间对其的影响。

2 文献综述

2.1 无机陶瓷色料

无机陶瓷色料，亦称无机颜料，通常是指能耐受约 400-600℃ 以上高温处理、发色主体为无机化合物的一类着色物质，与之相对应即为使用温度低于 300℃ 的有机色料或染料。无机色料具有耐高温强、耐候性佳、遮盖力强、抗溶剂能力优良等一系列优点。因此，这类色料除了在陶瓷生产行业扮演着举足轻重的角色外，还广泛用于塑料、树脂、有机合成、油漆、油墨、绘画等领域。

作为陶瓷行业广泛生产运用的着色剂，无机色料通常需要同时承受异常高温与熔体侵蚀的双重考验，在陶瓷制品烧成温度范围内无化学反应、不挥发逃逸、不因熔融物的侵蚀而破坏矿物结构进而导致色调改变，需要有较佳的化学稳定性、高温稳定性，无论是一次烧成用色料或者二次烧成用色料，均需满足这些特性。作为色料，以之所得产品的呈色属性必然为主要考察指标之一。与有机颜料相比，无机色料虽然鲜艳度略显逊色且色谱不够齐全，但种类依然较繁多、异彩纷呈。作为陶瓷制品的着色原料，无机色料的装饰效果与应用广泛程度通常与色料的晶体结构、使用条件与方式以及呈色效果密切相关。

根据使用温度、呈色特征、使用方式以及晶体结构等待征，通常可将无机色料作如下分类。

2.1.1 应用温度

色料的稳定性，通常指色料在高温条件下的化学稳定性和热定性两个方面。具备较高化学稳定性的陶瓷色料，不易与釉、坯等构件中的物质发生化学反应。较好的热稳定性、较佳的抵抗热冲击能力可使色料在高温条件下自身不会分解、氧化，使色料呈色稳定，这种稳定性通常以正常使用温度范围来衡量。

依据色料的应用温度范围，无机色料可分为高温型色料和低温型色料两类（或者加入介于二者之间的中温型色料）。低温型色料应用温度范围一般在 600-1000℃ 间，如硫化物类 HgS 色料和未包裹的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 色料等；高温型色料，应用温度范围一般在 1000-1400℃，如锆基色料的三原色色料 Pr-Zircon 黄、 V-Zircon 蓝与 Fe-Zircon 红等。低温型色料，在陶瓷生产应用时通常应用于二次烧成或釉上彩，不能用于坯体着色；高温型色料种类远远少于低温型色料，但应用范围更广，在坯体与釉料中均可大行其道，为高档产品的产出提供了保障。

两种类型色料之下，每一具体色料都有其适宜的使用温度范围。较高温度条件下使用会使色料的晶体结构处于失稳状态，色料自身发生熔融、分解或者氧化，或因周围高温熔融物侵蚀作用而解构，使得正常呈色的条件不复存在，让色料无法正常呈色。正因为如此，高温型色料的优点也显得弥足珍贵，彰显出了珍贵的品位，让陶瓷制品的一次烧成成为了可能，消减了生产成本并缩短了生产周期。

2.1.2 呈色类型

无机色料呈色异彩纷呈，极大的装饰了我们身边的世界。进入 20 世纪四五十年代以后，化学工业飞速发展让各种新型色料的开发与应用日新月异，极大的扩大了无机色料的种类、提升了性能并扩展了应用范围。构成无机色料的原料多为无机组分，这为耐高温性与耐久性提供了保证的同时，但也使得我们对色彩的选择远远不如无机颜色或染料那样有足够的选择余地。

2.1.3 使用方向

依据使用方向不同，可将陶瓷色料分为坯用色料、釉用色料两大类。

坯用色料，即直接加入用于制成坯体的原料之中，成型后使坯体显色的一类色料。这类色料处于坯体之中，为使坯体密实必须经历高温成瓷过程，因此对色料质量的要求相对较高，必须为高温型色料，要求色料用量少、发色力强而稳定，因此这类色料的品类相对较少^[8]。

釉用色料通常指直接与陶瓷制品的釉料混合以形成颜色釉的一类色料。陶瓷生产过程中，釉用色料常被添加到基础釉中，经过一定的温度与适宜的氛围烧制以后，即可得到装饰效果较佳的各种色彩釉面。

2.1.4 晶体结构

无论是离子显色型色料还是色剂颗粒团簇型（即异晶包裹型）陶瓷色料，均依赖于一定的矿物存在而显色。对于离子显色型色料，常要求矿物结构稳定性好，有较大的晶体空隙以利于着色离子取代，且要有较佳的高温稳定性和化学稳定性，使得色料能稳定呈色；色剂颗粒团簇型色料则要求包裹体易于结晶形成并包裹在色剂周边，以保证成品色料具备较佳的高温稳定性。构成色料的主要矿物通常极大的影响了色料的理化特性。依据晶体矿物结构类型差异可将色料分为刚玉型、石榴石型、斜锆石型、锡榴石型、萤石型、金红石型、钙铁矿型、橄榄石型、尖晶石型和锆英石型等多种类型^[9]。其中，以尖晶石型和锆英石型应用范围最为广泛。

另外，根据化合物的类型可将无机色料可以分为氧化物、复合氧化物、氢氧化物、硫化物、硒化物、含氧酸盐、碳素等诸多类型^[9]。还可根据色料出现的时间与应用广泛程度，将无机色料分为传统色料与新型色料两大类。

2.2 无机色料包裹体硅酸锆

2.2.1 硅酸锆理化性能及其应用

硅酸锆（Zirconium Silicate），对应的矿物亦称“锆英石”、“锆石”（Zircon），属四方晶系（141/amd），柱状晶体，有着较高的折射率（1.93-2.01）与较高的熔点（约 2500℃），较低的膨胀系数（ $4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）与热导率（ $5.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）。

硅酸锆为主要原料的器件抗热震性好, 强度较高, 在 1400°C 前强度无明显下降; 化学稳定性好, 在热分解温度 1670°C 前无任何相变。这一系列特点使得硅酸锆在无机材料领域得到了广泛的应用。

硅酸锆在陶瓷行业中的应用主要集中在色料与釉料两个层面上。在色料领域, 硅酸锆的较佳热稳定性和优异的化学稳定性使其不易与色料发生反应, 更兼晶体透明, 被用作 Pr 、 Fe 、 V 等呈色离子的载体, 或者作为发色基团 $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ 的保护体。在硅酸锆保护之下, 可得到高温稳定且呈色艳丽的离子型锆黄、锆铁红、锆钒蓝与包裹型硫硒化镉大红色料等性能优异的锆基色料。在釉料领域, 硅酸锆则常用作优质且廉价的乳浊剂, 广泛应用于各种建筑陶瓷、日用陶瓷、卫生陶瓷中, 使用范围广且用量大。它不受陶瓷烧成气氛的影响, 能显著改善陶瓷的坯釉结合性能, 并能提高陶瓷釉面硬度。

此外, 硅酸锆还有着其他众多应用领域: 良好的热稳定性使得硅酸锆成为优异的耐火、喷涂材料; 光泽强的锆石因色散度高且硬度较大, 常用作耐磨材料、高温电绝缘体以及钻石代用品; 高比表面积的硅酸锆可用作催化剂载体; 天然锆石中因包含有独居石等矿物, 含有放射性元素铀(U)、钍(Th)等, 通过 SHRIMP 法与 U-Pb 衰变规律可确定地质年代; 硅酸锆还可作磨料和绝缘材料, 同时也是金属锆的主要来源原料。

2.2.2 锆基色料

如何使陶瓷色料能够承受更高的烧成温度、保持色调稳定, 使制品能一次烧成以简化生产、节约能源消耗, 让色料装饰出更精美的制品, 一直是陶瓷工作者努力的方向之一。普通中低温色料一般只能在 1000°C 及以下的温度条件下使用, 无法满足高档陶瓷制品或者一次烧成的要求。科学家与研究者们于是研究了一条采用载体保护的途径, 使用高温下稳定、透明性较好且膨胀系数较小的材料来承载离子或中低温色料者, 进而使色料能够承受更高的温度且保持色调不变。这些保护体或者载体材料集中在以下透明结晶化合物上^[10]: ZrSiO_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , BaSO_4 , TiO_2 , CaSnSiO_5 及尖晶石类化合物等。如上所述, 硅酸锆由于具备较佳的高温稳定性、 1670°C 前无相变、与釉中熔融物质仅有较低的化学反应活性等属性, 品质远远优于其他载体, 自然便成了中低温色剂的首选载体材料, 一系列锆基色料便因此而产生了。

锆基色料自诞生以来便受到极为广泛的关注, 生产应用得到飞速发展, 主要归功于这类色料所具备的优良物化性能。无论是离子取代型锆基色料还是包裹型锆基色料, 均以耐化学腐蚀性强、热稳定性好的硅酸锆为载体。这类锆基色料具有如下优异品质:

(1) 呈色较为稳定

硅酸锆赋予了这类锆基色料(颗粒尺寸在 $5\text{-}45\ \mu\text{m}$ 间高于 90%) 在釉中极强

的物化表现，使得色料几乎不与熔融釉发生反应，大于 $5\mu\text{m}$ 颗粒在快烧时几乎不溶解或慢烧时少量溶解（小颗粒依然会溶解再析出）。这些特征保证了色料的热稳定性，为色料稳定呈色奠定了基础。与未包裹的色剂或者其他的色料相比，锆基色料的稳定性不言而喻。

（2）着色力强

如锆钒蓝、锆镨黄等锆基色料，呈色鲜艳明净，在釉中的发色深，用量较少，因此降低了陶瓷生产中色料部分所消耗的成本。一般情况下，需要深着色的陶瓷器件色料加入量约占釉料总重的 3%-5%，而浅着色的器件色料加入量则只占约 0.5%-1%。

（3）颜色纯正、适应性强

锆基色料呈色纯正明净，对基础釉的成份无特别要求，适应性强，在各类釉中均能保持鲜艳而明快的色调及饱满的色相。明艳夺目的锆镨黄色料与纯正鲜艳的硫硒化镉包裹大红色料即为其中的典型代表而倍受世人喜爱。

（4）混溶性好、色调丰富

锆基色料以硅酸锆为载体，使得不同类别的锆基色料在同一基础釉中具备优良的彼此相溶性，可以叠加混合使用，进而得到一系列种类丰富的调合色。例如锆钒蓝、锆镨黄和锆铁红（呈色略弱）被称为锆基“三原色”色料，三者可按任意比例混合使用，调配出丰富的系列颜色。

锆基色料按晶体结构和物相组成可分为离子取代型（固溶体型）锆基色料与包裹型锆基色料两种类型，现分别作如下概述。

2.2.2.1 离子取代型锆基色料

离子取代型锆基色料，亦称固溶体型锆基色料，是通过在硅酸锆基体中引入一定数量的着色离子或基团（非色剂颗粒）而显色的一类色料。这类色料中的着色离子通常会取代 ZrSiO_4 晶体中的 Zr^{4+} 离子，致使 ZrSiO_4 晶格畸变而改变了对可见光的吸收与反射。因取代量的多寡不同而产生一系列色调不同的色料。

一般说来，只需要取代离子只需要在一定的粒径范围内，便可以之制备离子取代型锆基色料。

2.2.2.2 异晶包裹型锆基色料

异晶包裹型色料，亦称为混晶色料或异晶色料，被保护体是色剂晶体基团（即色料颗粒），整个着色粒子颗粒为 ZrSiO_4 大颗粒晶体所包裹保护的一类色料。这类色料呈色不是因为加入了包裹型色料后在釉料或坯料中引入了发色离子，而是引入了能够发色的晶体颗粒基团而显色，色料中有至少两类晶体存在，因此称作

“异晶”色料。离子取代型锆基色料是在原子或极小基团级别的取代，而异晶包裹型锆基色料则为色料颗粒或团簇对 ZrSiO_4 中大量空间（1-2000 nm）的占据。这是两种色料的根本区别，也在极大程度上决定了两种色料的制备方法不同。例如 Cr_2O_3 以 0.1-3.0 μm 分散 ZrSiO_4 中，可以形成鲜艳的淡绿色色料，属于异晶包裹型色料；而对于 Cr^{3+} 着色的锆基色料，则为离子取代型色料。

2.3 硅酸锆制备方法

2.3.1 固相法

固相法是利用 ZrO_2 、 SiO_2 等氧化物粉料，按 ZrSiO_4 化学计量比配料混合均匀，经高温煅烧后形成具有一定粒度的 ZrSiO_4 粉体。如 C.E.Curtis^[11] 以 ZrO_2 和 SiO_2 为原料，经 1315℃ 热处理后开始形成 ZrSiO_4 ，其合成率仅为 2%，1500℃ 高温煅烧后其合成率提高到 85%。为了解决合成温度高、合成率低的难题，研究者在合成硅酸锆的过程中引入各种添加剂来降低其合成温度。如 R.A.Eppler^[12] 在研究钒-硅酸锆颜料和铁-硅酸锆颜料形成过程中，以 ZrO_2 、 SiO_2 为原料，引入碱金属卤化物和碱土金属卤化物为矿化剂，经 900℃ 热处理保温 3h 后形成 ZrSiO_4 ，并首次引用著名的标志法来研究离子的扩散问题并由此解释了矿化剂对降低硅酸锆合成温度的机理。文进^[13] 等在研究锆基色料合成过程中矿化剂的作用机理时，从化学反应动力学原理探讨了矿化剂在合成过程中所起的作用主要是由于形成了活泼的反应基，从而降低了反应的活化能，使合成温度下降。固相法具有工艺简单、效率高、易批量生产等优点，但难以得到粒径较小、分布均匀的粉体，而且耗能较大。

2.3.2 沉淀法

沉淀法是在包含一种或多种离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂（如 OH^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} ）等，经化学反应生成各种成分具有均一组成的共沉淀物，然后将阴离子除去，而沉淀物进一步热分解得到硅酸锆超细粉体。

Takao Itoh^[14] 以氯氧锆、硅溶胶为原料，通过添加氨水调节混合液的 pH 值为 9.5，然后将混合液过滤、洗涤得到沉淀物，将沉淀物在 80℃ 干燥 6h 后在 450℃ 热处理保温 1h 首先得到无定型 ZrO_2 和无定型 SiO_2 的样品，然后将样品在一定温度下煅烧。结果表明：由于没有引入任何添加剂，在 1200℃ 煅烧后开始形成 ZrSiO_4 并发现 ZrSiO_4 的形成主要是由于无定形 SiO_2 与 t- ZrO_2 反应所致，而且在冷却过程中，t- ZrO_2 发生晶型转变成 m- ZrO_2 。

沉淀法操作简便易行，对设备、技术需求不高，不易引入杂质，产品纯度高，有良好的化学计量性，成本较低；但粒子粒径较宽，分散性较差，洗除原溶液中的阴离子较困难。

2.3.3 水热法

水热合成法是指在高压下将反应物和水加热到一定温度时,通过成核和晶粒生长,制备形貌和粒度可控的氧化物粉体的湿化学方法。前驱体通过高压釜适当水热条件下的化学反应,实现原子、分子级的微粒构筑和晶体生长,获得优质粉体,水热过程中,水作为一种化学组分参与反应,既是溶剂,又是矿化的促进剂,同时还是压力的传递媒介。

由于该方法可不经高温煅烧,避免了煅烧过程中晶粒长大、硬团聚、缺陷和杂质引入,因此能得到烧结活性较高、晶粒发育完整、分散性好、粒径分布均匀的超细粉体,是一个比较有前景的制备超细粉体的方法,但高温高压合成设备昂贵,投资大,对反应设备要求苛刻,操作要求高,因此较难大规模工业化生产。

2.3.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在较低温度下制备高纯度陶瓷粉体的重要手段之一,其基本原理是:由无机盐或金属醇盐经水解直接形成溶胶,然后再将溶胶聚合凝胶化,将凝胶干燥、热处理,使其中的有机物分解,最后制得所需的无机化合物。

与固相法相比,溶胶凝胶法降低了硅酸锆的合成温度,而且在引入添加剂的条件下,在800℃热处理后即可得到硅酸锆粉体,说明溶胶-凝胶法合成的前驱体化学均匀性较高。但由于溶胶-凝胶法所用的前驱体原料成本较高,反应过程不易控制,工艺较复杂,因此,合成所需时间长。

2.3.5 非水解溶胶-凝胶法

上世纪90年代,国外科研者提出了一种非水解溶胶-凝胶技术^[9],即在不生成M-OH的情况下,利用金属卤化物(Metal halogen,MX)与供氧作用的烷基氧化物(Alkoxide,MOR)反应,通过亲核取代反应直接缩聚产生金属桥氧键(Oxide linkage,M-O-M),并生成副产物卤代烷(Alkyl halide,RX),形成的金属氧化物溶胶粒子,进一步交联生长完成凝胶化转变。此方法由于不需要水解而直接异质聚合,所以,不仅制备工艺简单,而且在溶胶凝胶过程中更易实现原子级均匀混合,使氧化物合成温度显著降低。

非水解溶胶-凝胶法(NHSG)与传统溶胶-凝胶法(HSG)具有截然不同的反应过程和反应机理,两种方法存在的三个明显的差异。

目前非水解溶胶-凝胶法合成硅酸锆通常以金属醇盐或醚作氧供体,P. Hubert Mutin等以异丙醚和异丙醇硅为氧供体,用 $ZrCl_4$ 和 $SiCl_4$ 引入锆和硅,利用非水解溶胶-凝胶法合成了硅酸锆,他们借助红外光谱以及 ^{29}Si NMR分析发现:虽然在非水解溶胶凝胶转变过程中可以发生异质聚合生成Si-O-Zr键合,但是与P. Arnal所报道的现象类似,即由于Zr-Cl与Zr-OR易于发生同质聚合,从而导致凝胶中有一定量的Zr-O-Zr键合存在,经1300℃热处理后,粉体中只存在 ZrO_2 晶相,

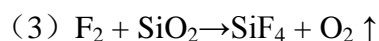
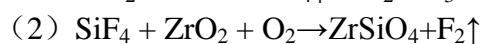
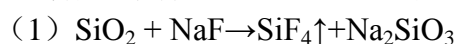
在1500℃高温煅烧2h后形成ZrSiO₄。

2.4 氟化物矿化剂

2.4.1 矿化剂的作用机制

在固相法制备过程中或者液相法制备过程中，硅酸锆的合成通常都需要加入矿化剂来降低合成温度。矿化剂实则是锆源与硅源反应生成硅酸锆这一过程的催化剂。没有催化剂的加入，合成产量较高的硅酸锆需要的反应温度通常要比有矿化剂参与时高出200-800℃，反应时间也要延长至两倍以上。以固相法制备硅酸锆时，矿化剂可将原本需要1400℃以上的合成温度降至700-800℃甚至更低，在水热法可将700-800℃的反应温度将至200℃以下。由此可见，矿化剂在ZrSiO₄的合成过程中扮演角色的重要性是不言而喻的。目前，矿化剂在陶瓷色料研究与制备中运用得极为广泛，但矿化剂在色料合成过程中的作用机理仍然有待深入研究。

在固相反应过程中，传质对于反应的进行有着决定性的作用。硅酸锆具有很高的Zr-O与Si-O键能，在反应中晶格活化能较高，需要足够的能量才能让反应进行。对于纯固相反应，以超细的硅锆源为起始原料来获得硅酸锆晶体通常相对困难一些；与Sol-gel法及共沉淀法的胶团级别反应相比，氧化物ZrO₂和SiO₂的颗粒较大时反应需要克服更高的能垒才能顺利进行。对于固相反应合成硅酸锆时矿化剂的作用机理，目前最受公认的当为Eppler R.A.的氟化物中间气相传质理论^[15]，这一理论对于固相条件下色料的制备有着重要的指导作用。依据这一机理，在矿化剂存在条件下硅酸锆的生成需要经历如下的反应过程（以NaF为例）：



合成ZrSiO₄的反应过程中，传质不是双向进行的，而是由Si⁴⁺离子向Zr⁴⁺离子界面迁移推进。矿化剂的加入带来了气相SiF₄出现，使得Si⁴⁺离子随SiF₄气体而进行迁移，极大的降低了反应的活化能，提升了反应速率，从而使得在较低的温度下制备硅酸锆成为可能。

对于液相法制备硅酸锆，原有固相反应的机理显然不再适用于液相状态下的产物生成过程。溶液状态下各种离子共汇而存，锆源与硅源均不再以单纯的Zr⁴⁺与Si⁴⁺离子形式存在，并且液相下的传质更为容易，这些因素导致了液相反应远较固相反应复杂。

水热条件下形成的硅酸锆直接产物均非如其化学式ZrSiO₄所表明的那样，为Si-O-Zr形成的简单的四方晶体结构。在氟介质矿化剂作用下，(OH)₄对SiO₄有取代作用，形成硅酸锆产物均为氟羟基类硅酸锆（Hydroxylated Fluorinated Zircons），通式为Zr_{1-q}M_q(SiO₄)_{1-x}(OH_mFn)_{4x}（q, m, n为比例参数，M为可引入的其他金属）。其他金属离子存在时可部分替代锆，形成的这一复杂结构产物

可以通过高温长时间的焙烧转变成纯度较高的硅酸锆。在水热过程中， Zr^{4+} 半径较大，通常不单独存在，除了可以与 OH^- 与 H_2O 形成多聚体外，还可与F形成 $[Zr_mF_n](n-4m)^-$ （ $m=1, 2, n=6, 7, 8, 12, 14$ ）配位多面体。直接传质过程主要是通过Si、Zr、F的配位多面体进行，形成Zr-O-Si键的同时，也形成了一定量的F-Zr，F-Si与F-M等化合键。

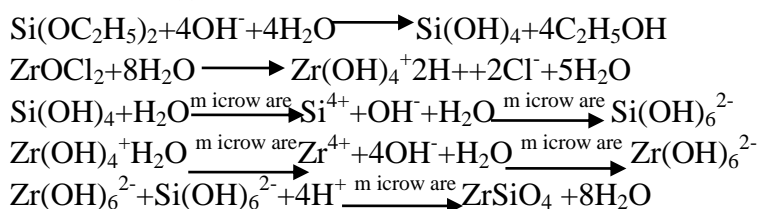
2.5 微波水热法制备硅酸锆纳米粉体

近年来，各种湿化学方法广泛应用于陶瓷粉体的合成与制备，尤其在制备高纯、均一、超细的多组分粉体方面显示了令人振奋的优点。目前制备硅酸锆粉体的湿化学方法主要有共沉淀法^[3]、微乳液法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、非水解溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7]以及另外一些基于其气溶胶的化学方法。如周艳华等^[7]通过非水解溶胶-凝胶法在700℃下低温合成了硅酸锆粉体；卢彩飞等^[16-17]以氧氯化锆和硅酸钠为前驱体，利用水热法制备出结晶性良好，分散性好，粒度小的纳米硅酸锆粉体，粉体呈四方柱状或四方双锥；方培育^[18]等以氧氯化锆和硅酸乙酯为前驱体，氟化钠为矿化剂，在160~240℃下反应4h合成了片状硅酸锆。

水热法在低温下可以合成高纯的硅酸锆粉体，但其合成时间长，效率低，能耗高。自微波引入化学领域以来，人们在利用微波诱导或加速某些类型的化学反应同时，也在探索能够将微波与物质相互作用时表现出的热效应和非热效应应用于超细粉体材料的制备^[19]。微波水热法是将微波引入水热反应体系中，基于微波体加热的特性，有可能使得反应体系在较短的时间内被均匀加热，促进晶核的萌发，加速进化速率，降低晶化温度和减少晶化时间。基于此，本文拟通过微波水热法来实现硅酸锆超细粉体的合成，并探讨其合成机理。

实验以TEOS作为硅源，氧氯化锆作为锆源，在反应开始时，整个反应体系处于微波场中，反应体系吸收的微波能一部分转化为热能使得体系升温，另一部分则用于使得前驱体粒子活化。可以从溶解-结晶的角度来分析硅酸锆反应机理，首先在微波水热反应的条件下，由于硅前驱物完全溶解或溶解速度较快，高浓度的 OH^- 首先使 Si^{4+} 或Si离子团羟基化形成八配位体，随之 Zr^{4+} 在强碱性的条件下形成八配位体。在反应后期，微波能的热效应使两种配位体相互以顶角相连，并伴随脱水反应结晶，形成两种配位多面体（ ZrO_6 八面体和 SiO_4 四面体）相互连接转化为八面体硅酸锆晶体。

其主要反应有：



在微波场中，能量在体系内部直接转化，使得水介质产生过热现象，在过热区域内，反应体系局部温度很高，微波场的非热效应使硅酸锆前驱体粒子的扩散速率得到增强，而微波对羟基产生特殊极化，使得羟基的反应活性大大增加，从而微波水热法极大的提高了 ZrSiO_4 的反应和结晶速度，容易得到颗粒较小（约为400nm），分布范围较均匀的硅酸锆粉体。黄剑锋等对微波反应机理研究发现，微波合成的扩散机制与常规水热法合成不同。在 ZrSiO_4 的微波水热合成中，它不完全依赖 Si^{4+} 离子的扩散，产物层对扩散作用的阻碍受到削弱， Zr^{4+} 的扩散也是不可忽略的因素。

由于矿化剂 NaF 的引入， F^- 离子能取代 O^{2-} 离子形成 Zr-F 键和 Si-F 键，降低了硅酸锆晶体的结晶势垒，促进硅酸锆的结晶。同时，溶胶粒子小，总表面积大，活性比沉淀物高，有利于实现晶体生长并可适当降低微波水热反应温度和缩短反应时间。

2.6 样品的结构及其性能表征方法

2.6.1 物相结构分析

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是鉴定物质晶相、研究晶体结构快速而有效的方法。本研究采用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪，测试和鉴别所制样品的物相构成。实验条件为： $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射，波长 1.5418 Å，石墨单色器，40 kV，30 mA，扫描速率：2 °/min，步长为 0.02 °。

2.6.2 显微结构分析

样品的微观结构主要通过扫描电镜 SEM 来观察，实验选用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM)来观察样品的晶体尺寸、形状等微观结构，以讨论材料微观结构与电性能的关系。实验中主要是用 SEM 来观察样品的表面结构，样品测试前应进行表面热腐蚀以达到最好的扫描效果。

3 实验部分

3.1 仪器与药品

表 3-1 试验所需器材一览表

Table3-1 The list of instrument needed in experiment

试验设备与器材	型号	生产厂家
电子天平	FA(N)/JA(N)	上海民桥精密科学仪器有限公司
电热恒温干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
箱式电阻炉	WRP-130	上海实验仪器厂有限公司
超纯水机	CRM-420	艾柯纯水制备有限公司
水热反应釜	QTM-220	济南压力仪器厂

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml）、量筒（10ml、5ml）、玻璃棒、滴管、铁架台、碾钵、药品勺、称量纸、试管刷等常用实验用品。

表 3-2 试验所需药品一览表

Table3-2 The list of reagent needed in experiment

药剂名称	纯度	生产厂家
氟化钠	AR	上海久亿化学试剂有限公司
氨水	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯氧化锆	AR	国药集团化学试剂有限公司
硅酸乙酯	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	AR	国药集团化学试剂有限公司

3.3 试验工艺流程

1) 配制 0.05mol/L 氧氯化锆溶液 100ml，并于室温下在水浴锅中进行搅拌 2h 使其混合均匀预水解；

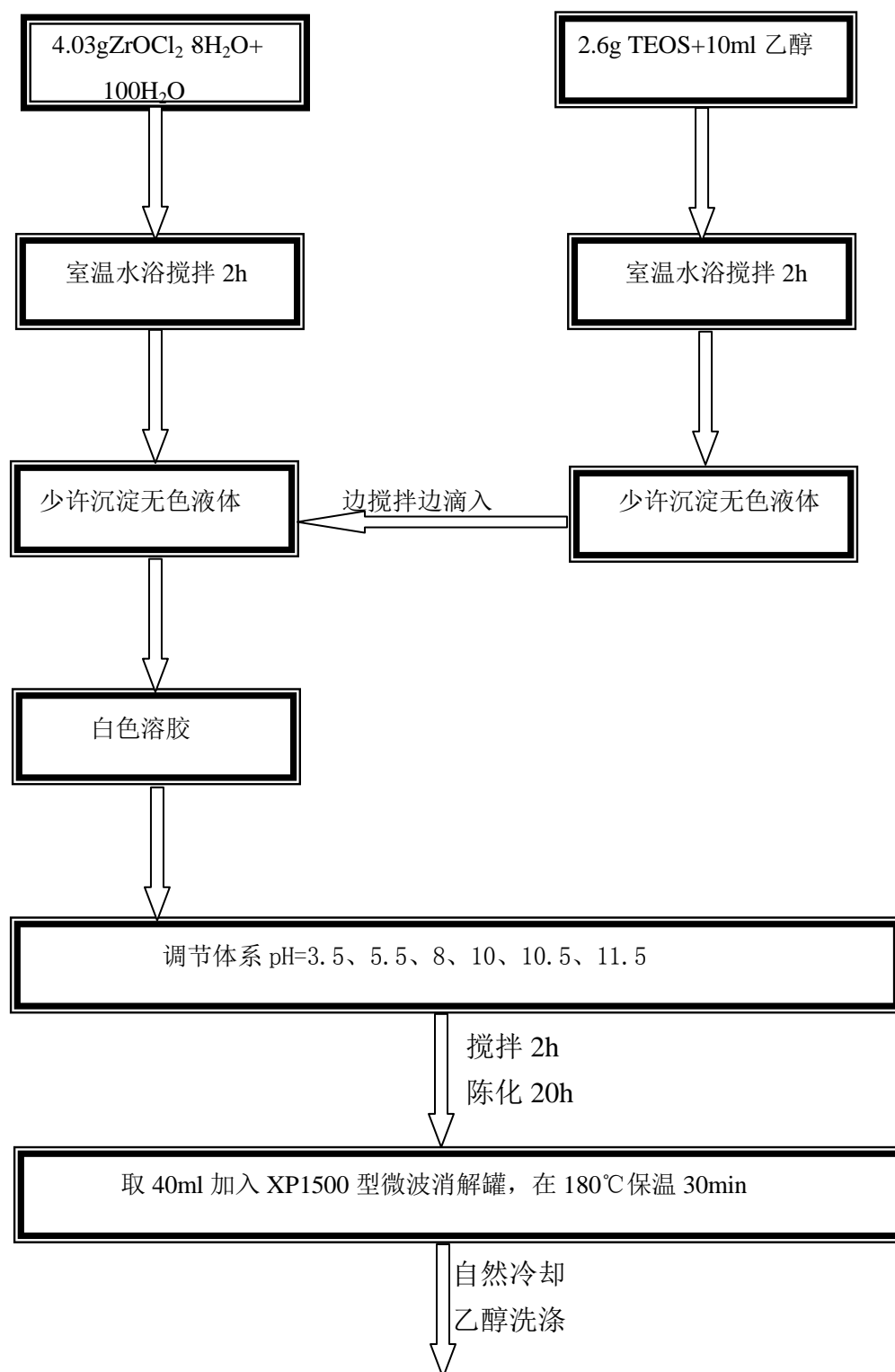
2) 将 2.60g TEOS 与 10ml 乙醇混合并于室温下在水热锅中进行搅拌 2h 使其混合均匀预水解，搅拌同时慢慢加入矿化剂 NaF 0.43g.

3) 将正硅酸乙酯（TEOS）按 Si：Zr=1：1（摩尔比）滴加至氧氯化锆溶液中，同时滴加氨水使氧氯化锆和硅酸乙酯完全水解形成溶胶，并将该溶胶体系调至 pH=3.5、5.5、8、10.5、10.5、11.5，继续搅拌 2h，然后对该溶胶陈化 20h 形成前驱物；

4) 取前驱体 40ml 加入 XP1500 型微波消解罐（罐体材料为聚四氟乙烯并有高强度罐套，最高使用温度为 240 °C，最高耐受压力为 5.5 MPa），放入 MDS- 6 微波消解仪，按温度控制方式升温到 180°C，并在高温下保温 30min；

5) 反应结束后自然冷却，倒出产物，并用乙醇洗涤产物数次，随后在 70℃ 恒温干燥 2h。将微波水热所制备的部分粉体在 950℃ 下热处理 1.5h，研究其结构变化规律。

试验的工艺流程见图 3-2



70℃恒温干燥 2h, 将部分粉体于 950℃热处理 1.5h, 并测试性能

图 3-2 样品制备工艺流程图

Fig.3-2 Schematic illustration of the preparation procedure of specimen

3.4 测试与表征

将微波水热法所制备的粉体在950℃下煅烧1.5h。

采用 D / max2200PC 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定微波水热及热处理的粉体的物相组成, 并以 Scherrer 公式计算产品的晶粒尺寸。X 射线是原子内层电子在高速运动电子的轰击下跃迁而产生的光辐射, 主要有连续 X 射线和特征 X 射线两种。晶体可被用作 X 光的光栅, 这些很大数目的粒子 (原子、离子或分子) 所产生的相干散射将会发生光的干涉作用, 从而使得散射的 X 射线的强度增强或减弱。由于大量粒子散射波的叠加, 互相干涉而产生最大强度的光束称为 X 射线的衍射线。满足衍射条件, 可应用布拉格公式: $2d\sin\theta=n\lambda$ 应用已知波长的 X 射线来测量 θ 角, 从而计算出晶面间距 d , 这是用于 X 射线结构分析; 另一个是应用已知 d 的晶体来测量 θ 角, 从而计算出特征 X 射线的波长, 进而可在已有资料查出试样中所含的元素。

采用场发射JSM- 6700F型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对所合成的样品进行形貌分析。SEM的工作原理是用一束极细的电子束扫描样品, 在样品表面激发出次级电子, 次级电子的多少与电子束入射角有关, 也就是说与样品的表面结构有关, 次级电子由探测体收集, 并在那里被闪烁器转变为光信号, 再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度, 显示出与电子束同步的扫描图像。图像为立体形象, 反映了标本的表面结构。为了使标本表面发射出次级电子, 标本在固定、脱水后, 要喷涂上一层重金属微粒, 重金属在电子束的轰击下发出次级电子信号。

4 实验结果与讨论

4.1 微观结构分析

图 4-1 可以看出在 25-30° 间有明显的硅酸锆衍射峰, 并且随着 pH 值得升高, 其衍射峰也在逐步加强。因为 Zr^{4+} 更加倾向与 $(OH)^-$ 作用, 很少以单独四价离子的形式存在, 等电点较低。pH 稍微上升就会有颗粒出现, 而 $Zr(OH)_4$ 作为 $ZrSiO_4$ 的反应前驱体, 其和 $(OH)^-$ 结合能力越强, 其反应生成的 $Zr(OH)_4$ 也在增加, 所以随着 pH 值得上升硅酸锆的晶相呈现的越明显。

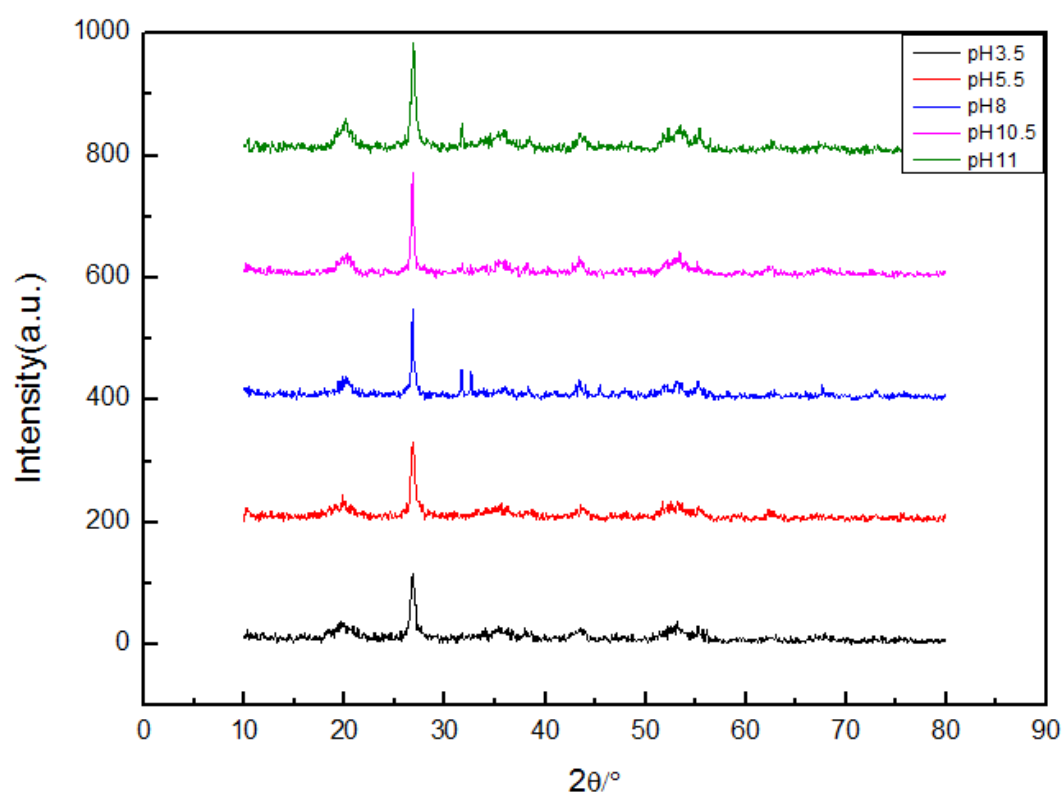


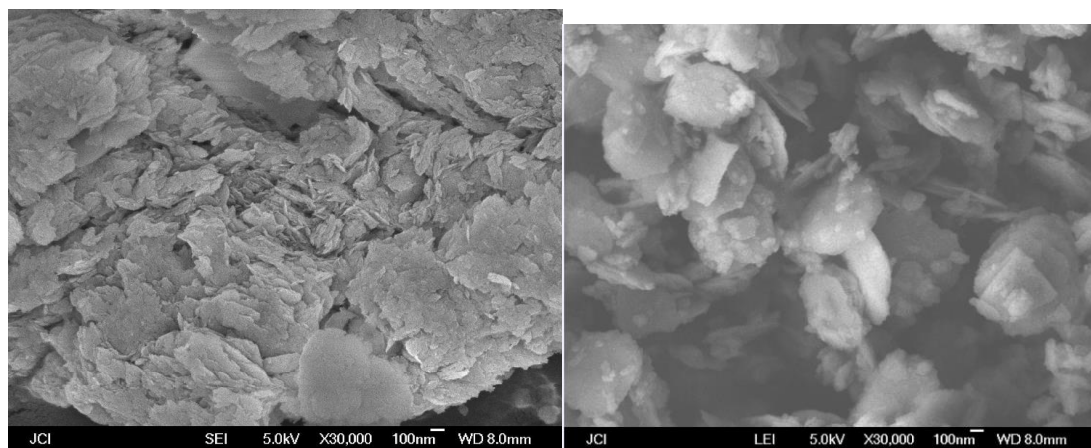
图 4-1 硅酸锆样品的 XRD 图谱

Fig.4-1 X-ray diffraction patterns of zirconium silicate

4.2 $ZrSiO_4$ 的显微结构分析

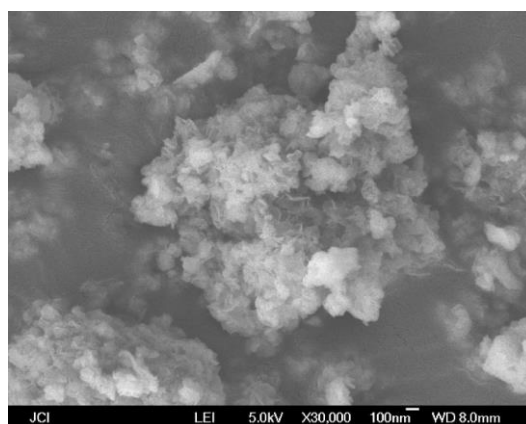
对比以下 5 个图, 可以看出当 pH=3.5 时, 硅酸锆的主要是块状结构, 当 pH 持续升高时, 硅酸锆晶粒成现更加明显的片状结构。当 pH 达到最高时, 所呈现的片状趋于明显。是因为金属醇盐与高价离子水解过程中, pH 值的大小会强烈影响到反应过程。调节 pH 上升时, 水合锆聚集体逐渐形成 $Zr(OH)_6$ 八面体结构, 以较低的聚合度缩成长链, 反应中可生成中间体 ZrO_2 。预水解时, 来自于 $ZrOCl_2$ 水解产物的盐酸可催化促进 TEOS 水解, 硅源以较低的速度生成 $Si(OH)_4$

四面体少量的 Zr-O-Si 键在较低的温度条件下即可形成。两种物料的水解与缩合过程从物料混合开始，经预水解反应及初期的水热反应，形成中间体 Zr(OH)_6 缩聚链与 Si(OH)_4 单体后，便开始了后续的反应。（2）硅酸锆晶籽的形成在水热反应进行的开始阶段， Zr(OH)_6 与 Si(OH)_4 开始缩合，并形成大量 Zr-O-Si 键，结晶沿着（200）晶面优先进行。同时，已经形成的水合氧化锆参与了其中。随着水热反应进行，大量微小晶体开始形成并生长。结合 SEM 与 XRD 分析可推测，产物为无定形态，但开始向着结晶态过渡。单层片状硅酸锆的形成及子片的形成与生长，随着水热反应深入进行，反应初期形成的晶籽开始形成单层硅酸锆母片，并沿着径向方向长大。在生长过程中，有着优先取向的（200）晶面遇上已经形成的两条或多条晶链时，新的生长取向就开始了。其中一个生长方向成了子片新的生长起点，但依然沿着晶面，只是相对于径向的取向有差异。更靠近母片边缘的子片在传质过程中有着更多的优势，因此有着更快的生长速度。

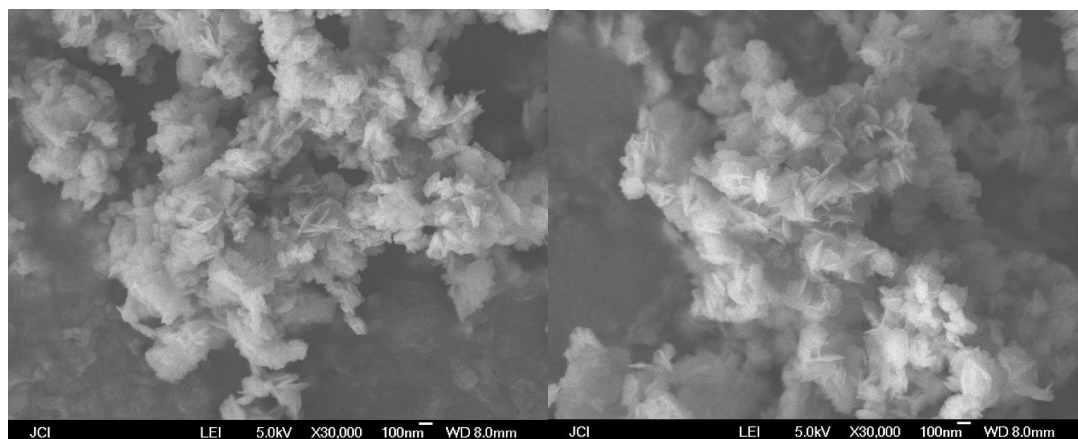


(a) pH=3.5

(b) pH=5.5



(c) pH=8

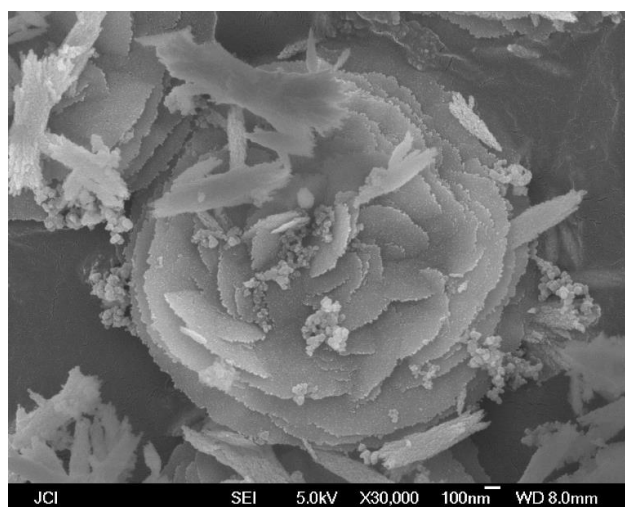


(d) pH=10.5

(e) pH=11

图 4-2 ZrSiO₄ 粉体的 SEM 照片Fig.4-2 SEM images of the as-prepared ZrSiO₄ powder

下图是 pH=11 的硅酸锆水热至 200℃ 的 SEM 检测图片，由于之前猜测水热反应的深度进行会使母片进一步生长，由于在 180℃ 所形成的的大多数是单层片状，晶粒的定向生长没有突出显示出来。所以从以下 SEM 可以论证出之前的推测：当水热温度升高时，晶粒从之前的无定形态逐渐生长，并趋于稳定。说明 pH 能影响到硅酸锆晶体的形成能力，同时水热温度能够使硅酸锆晶体的生长向更深层次发展。



5 结论

本实验以氧氯化锆、正硅酸乙酯、氟化钠、氨水、乙醇为主要原料，水热法合成硅酸锆。研究了不同 pH 值、水热温度对硅酸锆形成的影响，通过 XRD 组成、显微结构等。得出以下结论：

- （1）通过水热法能够形成纯的硅酸锆晶体，pH 值的升高会影响到其衍射峰的强度，pH 值越高，衍射峰越强。
- （2）水热温度对硅酸锆晶粒的形成有很大的影响因素，适当提高水热温度可以使得单层硅酸锆的母片定向生长明显。
- （3）作为色料包裹体的硅酸锆研究发现，在 pH 为碱性条件下，水热温度大于 180℃形成的硅酸锆的形貌密实，有利于色料的包裹。

6 经济分析

本实验所用的原料有：氟化钠、氨水、氯氧锆、硅酸乙酯。所用溶剂有：乙醇。其价格见表 6-1：

表 6-1 实验使用原料的价格列表

Table 6-1 List of materials price

名称（化学式）	样品规格	价格（元/千克）
NaF	A.R.	0.2
NH ₄ OH	A.R.	0.75
Zr ₄ ClO ₂	A.R.	800
TEOS	A.R.	24
C ₂ H ₅ OH	A.R.	16

按照最佳配方本实验使用原料 Zr₄ClO₂ 4.03g, TEOS 2.6g, C₂H₅OH 20g, 氨水 50g。可制作 5g 样品。

总料成本： $0.00403 \times 800 + 0.0026 \times 24 + 0.02 \times 16 + 0.05 \times 0.75 = 3.64$ （元）

每 g 硅酸锆价格 95（元）按照加工费用占总成本的 40%和生产 1kg 硅酸锆需要的成本和税后利润计算税后利润：8491（元）

从上面的分析可见，生产 1000g 纳米级硅酸锆就有 8491 元的利润。只要转化为工业大生产成功、技术成熟后，无必将带来巨大的经济效益

7 致谢

本论文是在导师谢志翔的悉心指导下完成的。这期间凝聚和浸透着导师的许多心血与汗水，在此谨向导师表示我最诚挚的谢意！谢老师以渊博的学识、敏锐的思维、严谨的治学态度教会了我为学的理念，更以其谦逊宽厚的为人和诲人不倦的精神令我终生难忘。值此论文完成之际，谨向导师致以衷心的感谢和深深的敬意！谢谢实验室的老师和学长学姐给予的悉心辅导！

特别感谢章彧师兄对本人实验上的指导和对出现问题的分析解惑！同时感谢刘顺国师兄对本人的帮助！还有实验室其他的学长学姐对我平时实验细节的指导。

8 参考文献

- [1] Costa A L. Heterocoagulation- spray drying process for the inclusion of ceramic pigments. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28(1): 169~176.
- [2] 徐建华. 溶胶- 凝胶法制备硅酸锆基稀土颜料的研究. 陶瓷, 2009,35 9:39~41.
- [3] R. Terki, G. Bertrand and H. Aourag. Full potential investigations of structural and electronic properties of $ZrSiO_4$. Microelectronic Engineering,2005, 81: 514~5232
- Costa A L. Heterocoagulation- spray drying process for the inclusion of ceramic pigments. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28(1): 169~176.
- [4] 徐建华. 溶胶- 凝胶法制备硅酸锆基稀土颜料的研究. 陶瓷, 2009,35 (9):39~414 Takao Itoh. Formation of polycrystalline Zircon ($ZrSiO_4$) from (10)amor-phous silica and amorphous zirconia. J. Cryst. Growth, 1992, (11)125(6):223~229.
- [5] 朱振峰, 余唯杰等. 微乳液法制备包裹性锆铁红的陶瓷颜料. 硅酸盐学报, 2006,34(6): 1331~1334.
- [6] 王坚青, 卢建树, 冯艳. 低温溶胶凝胶法制备硅酸锆粉体的工艺因素的研究材料导报, 2009,(23):191~195.
- [7] 江伟辉, 周艳华, 魏恒勇等. 非水解溶胶- 凝胶法低温合成硅酸锆粉体. 中国陶瓷, 2009, 44(7):20~22.
- [8] 黄黎. CdS_xSe_{1-x} 包裹色料的制备与热稳定性研究 [D]; 华南理工大学, 2010.
- [9] 俞康泰, 陶瓷. 陶瓷色釉料与装饰导论[M]. 武汉工业大学出版社, 1998.
- [10] Albonetti S., Baldi G., Bitossi M., et al. Process for the inclusion of heat-labile ceramic pigments and the inclusion pigments thus obtained [M]. EP Patent 1,866,382. 2009.
- [11] C.E.Curtis,H.G.Sowman. Investigation of the thermal dissociation, reassociation and synthesis of zircon. J.Am.Ceram.Soc, 1993(36):190.
- [12] R.A.Eppler.Mechanism of formation of zircon stains.J. Am.Ceram.Soc, 1970(53):457.
- [13] 文进, 孙淑珍等. 浅谈锆基色料合成过程中矿化剂的作用机理. 硅酸盐通报 [J].1999,18(6):47.
- [14] TakaoItoh. Formation of polycrystalline zircon($ZrSiO_4$) from amorphous silica and amorphous zirconia. J.Cryst.Growth, 1992(125):223.

-
- [15] Eppler R. A. Mechanism of formation of zircon stains[J]. J Am Ceram Soc, 1970, 53 (8):457-62.
- [16] 卢彩飞, 王秀峰等. 纳米硅酸锆的水热合成. 硅酸盐学报, 2000,28(7):87~90
- [17] 卢彩飞, 王秀峰等. 水热合成纳米硅酸锆工艺因素分析. 中国粉体技术, 1999,26(5):21~23.
- [18] 方培育, 吴建清. 低温水热法合成高纯的硅酸锆粉体. 硅酸盐学报, 2009,37(4):305~319.
- [19] 金钦汉. 微波化学. 北京:科学出版社, 2002.
- [20] LI Qing-yu, DU Ji-hong, XI Zheng-ping, Preparation of zirconium by electro-deoxidization in molten salt, 15 July 2007.
- [21] Ce_{1-x}Pr_xO₂ Rare Earth Red Ceramic Pigments Prepared by Low-Temperature Combustion Synthesis (LCS) Combined with Hydrothermal Method, Zhu Zhenfeng Wang Bao li Ma Jianzhong Dec. 2006, p. 96.