

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

水热法制备硅铁红包裹色料的研究

Study on the Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Red Inclusion

Pigmentst by Hydrothermal Method

学 号： 201030451301

姓 名： 彭健

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 陈云霞副教授

完成日期： 2014.5.26

景德镇陶瓷学院毕业设计（论文）任务书

院（系） 科技艺术学院

2014 年 3 月 3 日

| | | | |
|---|-----------------|------|--------|
| 专 业 | 无机非金属材料 | 班 级 | 2010 级 |
| 学生姓名 | 彭健 | 指导教师 | 陈云霞 |
| 题 目 | 水热法制备硅铁红包裹色料的研究 | | |
| 主要研究内容和设计技术参数： 1. 以硅酸乙酯、氯化铁等为主要原料，采用水热法制备 SiO_2 包裹 Fe_2O_3 红色料。 2. 分别探讨不同的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比、反应物浓度、以及水热条件等参数对合成产物晶相和色度的影响。 3. 通过调整 NaF 、 CaF_2 等不同矿化剂种类以及不同添加量，考察矿化剂对合成色料的影响。 | | | |
| 基本要求（含成果要求）： 1. 独立完成毕业课题，掌握科研方法，学会文献综述，以及实验结果和数据的处理； 2. 采用水热法制备色料，掌握水热法的原理和工艺，学会 XRD、色度、光谱等组成、结构性能等测试表征与分析方法。 3. 阅读 3~5 篇英文资料，翻译一篇论文达 5000 字，独立完成毕业论文的撰写。 | | | |
| 工作进度计划： 1 ~ 3 周：资料准备，制定初步实验方案，实验所需原料、仪器的准备。 4 ~ 8 周：初步试验阶段，完成实验的调整确定基本工艺路线 9 ~12 周：研究原料配比、反应物浓度、水热工艺参数以及矿化剂种类和添加量等对合成色料晶型结构、呈色等的影响。 13~14 周 性能测试与表征 15~16 周：论文撰写 论文答辩 | | | |

摘 要

本论文采用水热法制备了硅铁红色料。以氯化铁、正硅酸乙酯为原料按照一定配比配制溶液，通过氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值、考察了 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比、反应物浓度、矿化剂种类及添加量、水热反应温度、保温时间和填充度等参数对硅铁红色料晶型结构、呈色等的影响。在探索实验过程中得到较优配方，并通过单因素法对比不同条件下所得色料的色度值、结合其 XRD 衍射图谱分析各因素对实验结果的影响，从而改进实验配方，得到实验效果最佳的硅铁红色料。实验结果表明，当 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 80/20、反应物⁺浓度为 0.015M、添加 0.12g NaF，填充度 65%，水热反应温度 220℃、保温时间 2h 得到呈色鲜艳的硅铁红色料，其色度值综合所有因素考虑是最佳的。

关键字：水热法 硅铁红色料 影响因素 色度

Abstract

In this paper, ferrosilicon red pigment was prepared by hydrothermal method. Ferric chloride, TEOS solution was prepared according to a certain proportion of raw materials. By adjusting the pH of a solution of sodium hydroxide solution was investigated $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio, reactant concentration, the type and amount of mineralizing agent, hydrothermal reaction temperature, holding time and other parameters of the filling material ferrosilicon red pigment crystal structure impact coloring. In the course of the experiment to get the optimum formulation to explore and contrast by single factor resulting pigment color values under different conditions, combined with its XRD patterns analyse the impact of various factors on the experimental results, in order to improve the experimental formula, most experimental results obtained Best of ferrosilicon red pigment. The experimental results show that when $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mass ratio 80/20, reactant concentration of 0.015mol/L, add 0.12g NaF, 65% fill factor, the hydrothermal reaction temperature 220 °C, holding time 2h vivid coloration obtained ferrosilicon red pigment. It's comprehensive color values is the best of all the factors to consider.

Keyword: hydrothermal ferrosilicon red pigment Influencing factors chroma

目录

| | |
|---|------|
| 摘 要 | I |
| Abstract | II |
| 1 前言 | 1 - |
| 1.1 论文研究的目的与意义 | 1 - |
| 1.2 论文研究的背景和来源 | 1 - |
| 1.3 论文研究方法 | 1 - |
| 1.4 论文主要解决的问题 | 2 - |
| 2 文献综述 | 3 - |
| 2.1 陶瓷色料概述 | 3 - |
| 2.2 陶瓷色料的分类 | 3 - |
| 2.3 陶瓷色料的呈色机理 | 4 - |
| 2.4 影响色料呈色的因素 | 4 - |
| 2.4.1 色料应用条件的影响 | 4 - |
| 2.4.2 外观因素的影响 | 5 - |
| 2.4.3 基础釉的影响 | 5 - |
| 2.5 矿化剂的分类及其作用 | 5 - |
| 2.6 色料的制备方法 | 7 - |
| 3 实验部分 | 8 - |
| 3.1 仪器与药品 | 8 - |
| 3.2 实验工艺流程 | 8 - |
| 3.3 实验过程与分析 | 9 - |
| 3.3.1 实验原料的选择 | 9 - |
| 3.4 实验内容 | 9 - |
| 3.4.1 初步探索实验 | 9 - |
| 3.4.2 铁源种类及 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比对硅铁红色料呈色的影响 | 10 - |
| 3.4.3 反应物浓度对色料呈色的影响 | 11 - |
| 3.4.4 矿化剂对硅铁红色料呈色的影响 | 11 - |
| 3.4.5 NaOH 加入量对硅铁红色料呈色的影响 | 12 - |
| 3.4.6 保温时间对硅铁红色料呈色的影响 | 13 - |
| 3.4.5 水热反应温度对硅铁红色料呈色的影响 | 13 - |
| 3.4.6 填充度对硅铁红色料呈色的影响 | 13 - |
| 3.5 测试与表征 | 14 - |
| 3.5.1 XRD 表征原理及方式 | 14 - |
| 3.5.2 TEM 表征原理及方式 | 14 - |
| 3.5.3 色度计表征原理及方式 | 15 - |
| 4 实验结果与讨论 | 16 - |
| 4.1 实验所得样品的色度测试结果 | 16 - |
| 4.2 铁源种类和 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比对硅铁红色料呈色的影响 | 18 - |
| 4.2.1 铁源种类对硅铁红色料呈色的影响 | 18 - |
| 4.2.2 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比对硅铁红色料呈色的影响 | 18 - |
| 4.3 反应物浓度对硅铁红色料呈色的影响 | 20 - |

| | |
|--------------------------------|------|
| 4.4 矿化剂对硅铁红色料呈色的影响 | 21 - |
| 4.4.1 矿化剂种类对硅铁红色料呈色的影响 | 21 - |
| 4.4.2 NaF 添加量对硅铁红色料呈色的影响 | 21 - |
| 4.5 NaOH 添加量对硅铁红色料呈色的影响 | 22 - |
| 4.6 保温时间对硅铁红色料呈色的影响 | 23 - |
| 4.7 水热反应温度对硅铁红色料呈色的影响 | 24 - |
| 4.8 填充度对色料呈色的影响 | 25 - |
| 4.9 优化条件所得色料的 TEM 形貌表征 | 26 - |
| 5 结论 | 28 - |
| 6 经济分析 | 29 - |
| 6.1 单位样品的原料成本核算 | 29 - |
| 6.2 能耗、水电设备折旧 | 29 - |
| 致谢 | 31 - |
| 参考文献 | 32 - |

1 前言

1.1 论文研究的目的与意义

硅铁红色料是一种均化与加工处理后的天然环保色料,它和人工合成色料相比既能充分利用资源,而且制备工艺无污染,属于新型环保产品,具有很大的经济效益和社会效益。硅铁红色料的传统制备方法是固相法,但是固相法制备温度高,成本高,因此本实验采用硅酸乙酯、氯化铁等为主要原料,采用水热法制备 SiO_2 包裹 Fe_2O_3 红色料,分别探讨不同的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比、反应物浓度、以及水热条件等参数对合成产物晶相和色度的影响。通过调整 NaF 、 CaF_2 等不同矿化剂种类以及不同添加量,考察矿化剂对合成色料的影响。最后对实验结果进行探讨与分析,得出最佳的实验配方。

1.2 论文研究的背景和来源

陶瓷色料历来在陶瓷生产中一直都扮演着非常重要的作用,色料是陶瓷生产工艺过程中十分重要的装饰颜料。任何一种陶瓷色料要得到广泛应用一定要具备两个条件:一个是呈色能力好,另一个是呈色很稳定。从色料的生产流程和工艺来看:色料的组成、纯度、粒度与粒度分布以及煅烧工艺等都会影响色料的性能和结构,而本论文中讨论的陶瓷颜料是硅铁红色料。

硅铁红色料作为一种天然陶瓷坯用色料最初是在法国生产的,硅铁红色料在陶瓷生产过程中主要用在玻化砖着色方面,在坯体中一般添加 4%~9%,硅铁红色料能够呈现稳定鲜艳的桃红色当它在 1250°C 以下烧成时。在国内,硅铁红色料被广泛的应用在高档玻化砖上,虽然被广泛应用,但是我国并不是自主生产硅铁红色料,大多数色料都是从法国进口并在建筑陶瓷行业上得到应用。然而硅铁红色料的进口价格十分昂贵并且资源有限制,所以当今有不少厂家都在自行研究硅铁红色料的制备,并有不少厂家已经开始自行生产,因此也有不少国内知名人士开始探究和探讨硅铁红色料的生产工艺,如今我国用的比较多的制备硅铁红色料的方法还是固相法。因为固相反应扩散速度非常慢,物化反应很难充分发生化学反应,所以采用固相法制备硅铁红色料有以下几个弱点:一、包裹的效率很低,当反应温度高于 1000°C 时,没有包裹的氧化铁会发生化学反应,会使 Fe^{3+} 变成 Fe^{2+} ,红色慢慢消失,同时没有包裹上的氧化铁还会与环境中的氧化镁发生化学反应而造成色料呈色很不稳定,颜色有很多种类;二、固相法制备硅铁红色料生产流程过程中球磨时间过长,煅烧温度也很高(一般都会超过 1050°C),所以这需要非常大的能耗;三、固相法所制得色料颗粒粒径很大,粒径过大会影响色料的呈色,由于不在一个批次或同样批次不同位置,会由于受热条件不同而导致色料颜色有差别。

1.3 论文研究方法

本论文制备硅铁红色料采用的方法是水热合成法,水热合成法是指在高压、高

温下一些氢氧化物在水中的溶解的程度大于它对应的氧化物在水溶液中溶解的程度,因而氢氧化物溶于水中同时也会分解出氧化物。如果氧化物在高压高温下溶解的程度大于与其相对应的氢氧化物,这样用水热法是无法合成的。水热合成法最大的优点是可以直接生成氧化物,躲避了一般液相合成方法需要经过高温煅烧生成氧化物这一工艺流程,于是很大程度上降低乃至避免形成硬团聚。

1.4 论文主要解决的问题

本论文中采用的水热法制备硅铁红色料是在前人用固相法制备该色料的基础上创新,采用硅酸乙酯、氯化铁等为主要原料,采用水热法制备 SiO_2 包裹 Fe_2O_3 红色料,分别探讨不同的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比、反应物浓度、以及水热条件等参数对合成产物晶相和色度的影响。再用控制变量法对比实验结果得出最佳实验条件,并对实验进行改进,实现在工厂大批量生产,最终为硅铁红色料的广泛应用奠定扎实基础。

2 文献综述

2.1 陶瓷色料概述

陶瓷色料是指在陶瓷制品上应用的色料通称,它包括釉下、釉上和使釉料和坯体能着色的色料。陶瓷色料是以色基和熔剂配合制得的有颜色的无机陶瓷装饰材料。色基是以原料和着色剂配合,经过一定温度煅烧后制备的无机着色陶瓷材料。着色剂可以使陶瓷、釉、胎色料展示出各种不同种类色泽的物质。

2.2 陶瓷色料的分类

陶瓷色料的种类有很多,分类方法也很多,所以还没有权威的分类方法。分类时从不同的方法出发,可以得到很多种分类结果。下面按陶瓷色料的矿相类型和化学组成进行综合的分类,如表 2-1 所示为陶瓷色料分类表。

表 2-1 陶瓷颜料分类表

Table 2-1 classification of ceramic pigments

| 陶瓷颜料类型 | | 陶瓷颜料举例 |
|--------|---------------|--|
| 简单化合物 | 着色氧化物及其氢氧化物 | Fe_2O_3 、 CrO_2 、 CuO_2 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| | 着色碳酸盐、硝酸盐、氯化物 | CoCO_3 、 MnCO_3 、 CrCl_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| | 铬酸物、铀酸盐 | 铬酸铅 (PbCrO_4)、铀酸钠 (Na_2UO_4) |
| | 锑酸盐 | 拿破尔黄 ($2\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) |
| | 硫化物与硒化物 | 镉黄 (CdS)、镉硒红 |
| | 刚玉型 | 铬铝桃红 |
| | 金红石型 | 镉锡紫丁香紫 |
| | 萤石型 | 钒钴黄 |
| | 完全尖晶石型 | 钴青 ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) |
| | 不完全尖晶石型 | 钴蓝 |
| | 类尖晶石型 | 锌钛黄 ($2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$) |
| | 复合尖晶石型 | 孔雀蓝 ($\text{Co}, \text{ZnO} (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$) |
| | 灰锡石型 | 镉锡红 |
| | 灰钛石型 | 钒钛黄 |
| | 石榴石型 | 维多利亚绿 |
| | 楣石型 | 铬钛茶 |
| | 锆英石型 | 钒钴蓝 |
| 混合异晶型 | | 尖晶石与石榴石混晶 |

(1) 按色料的组成类型

陶瓷色料按组成来分大致可分：硝酸盐型、硅酸盐型、铬酸盐型、硫化物型、氧化物型、复合氧化物型、氯化物型、碳酸盐型、等等，本次课题研究的硅铁红色料属于复合氧化物型。

(2) 按构成色料的矿物晶体结构分类：

按组成颜料的主要矿物类型大致可分为：尖晶石型、红柱石型、氧化锆型、石榴石型、钡刚玉型、楣石型、金红石型、萤石型、橄榄石型、钙钛矿型、锆英石型、硅锌矿型长石型等。

(3) 按色料所呈现的颜色分类：

陶瓷颜料按所呈现颜色分类：灰色、棕色、黑色、黄色、红色、绿色、蓝色等。

(4) 按用途分类：

陶瓷色料按用途分类可分为坯用色料、釉用色料、釉上色料和釉下色料等。

2.3 陶瓷色料的呈色机理

着色离子的存在状态很大程度上决定了陶瓷色料的颜色，引起的原因有色料自身的分子或原子结构，还有的影响因素为使用条件和工艺流程。二者既互相独立，同时又互相影响。

电子在不同能级跃迁和离子对光的吸收和散射物质在色料呈色扮演了重要角色。当外层电子是铜型或惰性气体时，对它自身来说相对稳定，所以它需要吸收比较大的能量才能完成跃迁。并且它需要吸收波长相对较短、能量相对高的光子（通常为紫外线）来激发外层的电子，从而可以形成在紫外区的选择性吸收，但是这对可见光缺失没有任何作用，所以最后是无色的。对于稀有金属化合物和过渡金属来说，它们具有 $4s^{1-2}3d^x$ 型的电子结构，它没有成对，因而电子很不稳定，很容易在次亚层轨道完成跃迁。因为它电子自身能量很高，因此只要吸收较少能量即可激发。此时跃迁所需的能量刚好在可见光区光子的能量范围之内，因而可以选择吸收可见光而着色。对于不同种类的元素，各次亚层之间能量 E 不一样，所以吸收不同能量大小的可见光光子，从而具有了五彩缤纷的颜色。但是因为陶瓷生产工艺过程中的特殊性，实际上在陶瓷器应用的发色元素非常少，主要有铜、铬、钴、锰、铁、镍等金属元素和钕等稀土元素。

2.4 影响色料呈色的因素

2.4.1 色料应用条件的影响

颜料是一种起保护作用和装饰的有色物质，它不溶于介质里，而是以分散状态存在于各种不同种类的材料中并使它着色。根据色料的生产工艺方法、结构、功能、组成把颜料分为无机和有机色料两大类：陶瓷色料属于无机类色料，一般分为釉用色料和坯用色料两大类，釉用色料的使用温度通常在 $1120\sim 1220^{\circ}\text{C}$ 范围内，坯用色

料比釉用色料的使用温度高很多,通常都是在 1220℃以上。每一种色料都有它的极限使用温度。当温度过低或者过高时对其发色影响很大。对于釉用色料来说,温度太高会破坏釉用色料的晶体内部结构,温度太低却不能呈色,严重的会导致失色。对坯用色料说,温度过低,坯粉不能烧熟,遮盖了色料的发色。每一种色料对釉(坯体)都能和坯相对稳定的适应,然而却不是所有的釉(坯体)能使用同一种色料。

2.4.2 外观因素的影响

由于陶瓷色料具有特殊性,它一定要经过涂板烘烧制出成品以后才能使它在坯或釉中呈色。因而,在对色料颜色进行调配时,除了借鉴于传统的三原色定理和工作经验之外,一定要经过实验打板烘烧成制成成品。然而需要指出的是色料的最终呈色效果不一定就是它在坯料和釉料中呈现的颜色。实际工作中往往会发现以下现象:(1)同一样品,a的外观色泽较b的深,然而经过实验的烘烧制板a的最终呈色却比b的浅;(2)烧板a样已调至b样的外观色泽,但最终它们的呈色还是不相同;(3)因为a样和b样混合后,得到的不一定就是中间色。显然这说明色料外观呈色的深浅和色料的最终呈色并没有必然的联系;同样,三原色定理并不能适用在所有的色料品种上。色料的外观颜色并不一定是它最终呈现的颜色。例如,同样是钴系呈蓝色调的宝石蓝和海碧蓝,前者的外观呈色却是紫色。这些现象都说明一个问题:在进行色料调配操作时,调板技术人员一定得具备一定的颜色学理论,并且他对陶瓷色料的性质也要有充分认识和了解。

2.4.3 基础釉的影响

日常工作中常常会出现这样的情况,当已经配好的产品经品检合格出厂后到客户那里使用时就会出现问题。这是因为使用的基础釉不一样所导致的,陶瓷色料按照晶格结构可分为:尖晶石、锆英石等14个类型。很多类型色料的都要与合适的基础釉相配用,除了锆基色料以外。只有色料与基础釉相适应才可以获得最佳的呈色效果。色料使用过程中受以下两个方面不同程度的影响:(1)基础釉中的某些成分与基础釉发生化学反应,生成新的晶核从而改变了它原有的色调。例如,尖晶石结构的Co-Cr-Al-Zn系孔雀料,在含有高含量硅的釉中吸收了较长波,呈现偏绿的颜色,而在含K、Na、Ca高的基釉中吸收短波,最终却呈现蓝色的颜色。(2)因为基础釉对色基的溶解,从而降低了它最终呈现的颜色。在高温下釉中的低熔成分如K、Li、Na等金属元素对料产生的助熔作用,有时形成第二次结晶,使得色料发色效果更好。例如锆铁红在含锆釉中的呈色能力很强,颜色很鲜艳。同样,铬铝红在高锌釉中、高铝的发色效果相对其它釉中的要更好点。所以,在进行色料调和时一定要考虑到基础釉对发色的影响。坯料的影响反而较釉要少一些,主要考虑其最大烧成温度等因素。

2.5 矿化剂的分类及其作用

固相反应理论说明,当使用固相法合成色料的过程中,反应物的混合的均匀程

度, 固相反应混合物的化学性质, 反应物的比表面积 (即反应物的颗粒细度), 反应物的晶体内部结构在反应中都起到不可替代的作用。然而, 陶瓷色料的实际生产工艺过程中, 反应的条件如合成的压力、气氛、温度, 尤其是矿化剂的添加会对色料的质量和合成效率产生至关重要的影响。

陶瓷色料合成用的矿化剂按其矿物作用和组成可以分为以下三类:

- (1) 只发挥矿化作用的物质。如氯化锂、硼酸、硼砂、碳酸锂等;
- (2) 发挥矿化作用, 它的阴离子或阳离子构成载色矿物的物质。如氟化钙;
- (3) 发挥矿化作用, 其阴离子或阳离子构成能使其他离子发色的物质。如 CrCl_3 。

矿化剂作为一种添加剂是为了促进色料反应, 从而使色料呈现最好的发色效果, 矿化剂对于许多色料配方来说也非常重要。矿化剂的作用大致可以分为以下三个方面:

- (1) 在较低温度下可以促进少量液相产生, 或者减小液相的黏度, 加快扩散作用, 于是加快固相反应的进行。
- (2) 矿化剂可以与反应物形成中间化合物或固溶体, 还可以活化反应物的晶格, 于是可以加速结晶中心的形成和晶体的长大。
- (3) 通过添加剂的氧化还原作用改变着色元素化合物的蒸汽分压 (如氧化铁的氧分压) 或者调节反应气氛, 从而起到矿化作用。

需要提出的是, 矿化剂的添加量并不是越大对实验效果越有利, 矿化剂的添加量一定要维持在一个相对合理的范围之内。矿化剂添加的量过少, 矿化作用不显著, 没有足够能力促进固相反应的进行; 矿化剂加入量太多, 反而增大了反应物颗粒的接触间距, 从而进一步增加了电子、离子扩散传质的途径, 因此这样却会减慢固相反应的速度, 从而影响色料合成过程中反应的进行和晶体的生成, 降低了合成的色料的稳定性, 而且还增大了生产成本。因此, 矿化剂添加量的合适至关重要。

矿化剂的主要作用及作用机理可归纳如下表:

表 2-2 作用机理

Table 2-2 mechanism of action

| 序号 | 作用机理 |
|----|--------------------|
| 1 | 促进固相反应 |
| 2 | 促进主晶相晶体的发育 |
| 3 | 改变着色离子的配位环境调整色料的色调 |
| 4 | 调节着色离子的价态 |

2.6 色料的制备方法

(1) 固相法

固相法制备硅铁红色料的工艺流程包含以下几个步骤:

配料→ 混合→ 煅烧→ 洗涤→ 烘干→ 粉碎→ 过筛

其具有以下几个特点:

- 1) 固相反应一般包括物质在相界面上的物质迁移和反应两个过程。
- 2) 一般需要在高温下进行。
- 3) 整个固相反应速度由最慢的速度所控制。

(2) 水热法

水热法是将可溶性的盐按照一定的配方比例称量好,放在水中经过充分的搅拌反应,再倒入高压反应釜里进行水热处理或水热反应。处理和反应结束后,把将高压反应釜的开关打开让水介质迅速汽化,然后对样品进行抽滤和干燥,就得到了干燥的粉体色料。因为热处理和水热反应是在高压釜中进行的,反应釜中的各部位的压力和温度是均匀的,因而制备的色料质地均匀,色料颗粒大小容易得到控制。

(3) 液相法

液相法是将可溶性盐溶在溶液里面,经过充分的搅拌、化学反应、沉淀、分离、干燥、煅烧等过程,从而得到颜色均匀、着色能力强的陶瓷色料。和固相法相比较,液相法的最大优点是合成温度低,着色力强,颜色均匀。探究它的原因是液相混合是均相混合,而且比表面积大,原始颗粒小,即表面能高化学反应所导致的。

3 实验部分

3.1 仪器与药品

本实验所需实验仪器以及化学制剂分别列于表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 试验所需器材一览表

Table 3-1 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) | 上海良平仪器仪表有限公司 |
| 电热鼓风干燥箱 | 101A-2 型 | 上海实验仪器厂有限公司 |
| 磁力搅拌器 | H7-4A | 常州博远实验分析仪器厂 |
| 反应釜 | 100ml | / |
| 箱式电阻炉 | WRP-130 | 上海实验仪器厂有限公司 |
| 抽滤机 | 2XZ-1 型旋片式真空泵 | 椒江宏兴真空设备有限公司 |
| 色度计 | WSD-3A | 北京康光光学仪器有限公司 |

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml）、量筒（10ml、100ml）、玻璃棒、滴管、滤纸、布氏漏斗、搅拌子、碾钵、药品勺、称量纸、试管刷、蒸馏水、保鲜膜、抽滤瓶、塑料杯、样品袋、标签纸、小瓷板等常用实验用品。

表 3-2 试验所需化学试剂一览表

Table3-2 the list of reagents needed in experiment

| 名称 | 纯度 | 生产厂家 |
|------------------|-----|-----------------|
| 氟化钠 | 分析纯 | 上海久亿化学试剂有限公司 |
| 氟化钙 | 分析纯 | 宜兴市红塔第二化工厂 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 天津市恒兴化学试剂制造有限公司 |
| 氯化高铁 | 化学纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 十六烷基三甲基溴化铵（CTAB） | 分析纯 | 上海化学试剂站分装厂 |
| 正硅酸乙酯 | 分析纯 | 西陇化工股份有限公司 |
| 硫酸铁 | 分析纯 | 上海久亿化学试剂有限公司 |

3.2 实验工艺流程

1) 将所用的化学试剂按照一定的配比进行准确称量，置于烧杯中，并在 30℃ 恒温条件下，持续磁力搅拌使各原料完全溶解于一定量蒸馏水；

2) 往上述所得溶液中逐滴加入一定量 3M NaOH 溶液调节溶液的 pH 值，保持持续搅拌。

- 3) 将上述溶液移入反应釜，在一定温度下反应一定时间；
- 4) 反应完毕后将实验样品进行多次洗涤抽滤，而后干燥得到样品以备各类测试和分析。

实验的工艺流程见图 3-1

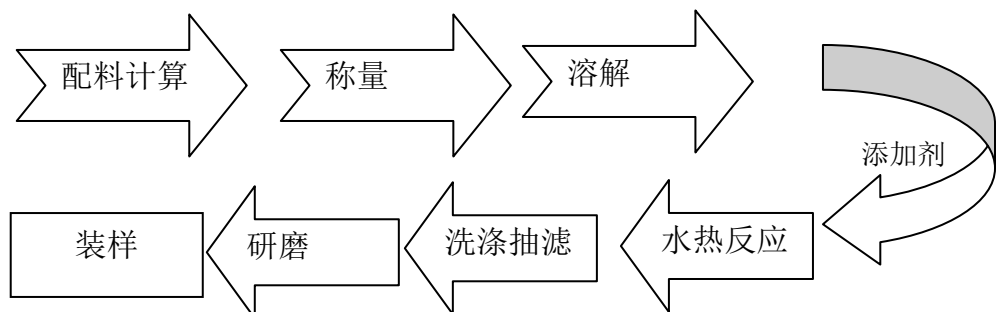


图 3-1 工艺流程图

Fig. 3-1 Process flow diagram

3.3 实验过程与分析

3.3.1 实验原料的选择

实验原料可用 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为硅铁红颜料中发色剂 Fe_2O_3 的引入源。本实验是采用的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源。

由于实验合成的硅铁红色料受 Fe/Si 配比、原料种类、原料用量、试剂种类、试剂用量、水热反应温度及水热反应时间的影响，故而，将两种原料在不同的实验条件下一一进行试验，暂定使用 FeCl_3 在 200°C 、保温时间 2h 的水热反应条件下，按照合成物的化学计量比计算、称量所需原料，考察不同原料对合成结果的影响，确定合适的原料。

3.4 实验内容

3.4.1 初步探索实验

根据文献报道，固相法合成硅铁红色料当 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 85/15 时，色料发色最好，但是采用水热法制备硅铁红色料的研究报道尚未见到，本实验缺少直接的参考依据。故而，在固定 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 85/15 配比条件，以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯（TEOS）为原料，固定填充度为 65%，开展初步探索实验，实验的具体配比和条件如表 3-3 所列。

针对上述实验结果，发现在 200°C 的温度进行水热处理得到的色料呈色红度值不够，并且样品结晶度不高，故而，后续单因素实验在提高水热温度至 220°C 的条件下进一步调整各参数，研究各因素对合成产物晶相结构和呈色的影响，且除了在研究填充度这一因素对实验结果的影响部分，其他实验均在填充度为 65% 的条件下

进行的，此处特别说明，在后续的实验不再赘述。

表 3-3 不同实验条件所对应的配方

Table3-3 the formula corresponding to differernt experiment conditions

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | FeCl ₃ 6H ₂ O (g) | TEOS (ml) | NaOH (ml) | NaF (g) | 水热温度 T (℃) | 保温时间 t(h) | 编号 |
|---|--|--------------|--------------|------------|---------------|--------------|-----|
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 2 | 0.12 | 200 | 2 | A-1 |
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 3 | 0 | 200 | 2 | A-2 |
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 2 | 0.12 | 200 | 2 | A-3 |
| 85/15 | 4.06 | 25.2 | 2 | 0.12 | 200 | 2 | A-4 |
| 85/15 | 3.05 | 19 | 2 | 0.12 | 200 | 2 | A-5 |
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 0 | 0.12 | 200 | 2 | A-6 |
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 3 | 0.12 | 200 | 2 | A-7 |

3.4.2 铁源种类及 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比对硅铁红色料呈色的影响

SiO₂/Fe₂O₃ 质量比对色料的呈色有很大的影响，SiO₂/Fe₂O₃ 质量比的大小直接决定 Fe³⁺的多少，从而影响色料的呈色，在添加 2ml 3M NaOH 溶液、0.12gNaF、220℃水处理热 2h 的条件下，分别选取 FeCl₃ 6H₂O 和 Fe₂(SO₄)₃·7H₂O 作为原料，改变反应物 SiO₂/Fe₂O₃ 的配比分别为 85/15、80/20、90/10，探讨不同原料以及不同 SiO₂/Fe₂O₃ 比例对合成产物的影响，具体配料配方表如表 3-4。

表 3-4 不同铁源及 SiO₂/Fe₂O₃ 比所对应的实验配方

Table 3-4 the formula of the pigments with different Iron source and SiO₂/Fe₂O₃ mass ratio

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | 铁源原料(g) | | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (℃) | t (h) | 样品编号 |
|---|-------------------------------------|--|--------------|--------------------|------------|----------|----------|------|
| | FeCl ₃ 6H ₂ O | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O | | | | | | |
| 85/15 | 3.05 | / | 19 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | B-2 |
| 80/20 | 4.07 | / | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | C-2 |
| 90/10 | 2.03 | / | 20.1 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | D-2 |
| 85/15 | / | 5.91 | 19 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | H-3 |
| 80/20 | / | 7.89 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | H-2 |

| | | | | | | | | |
|-------|---|------|------|---|------|-----|---|-----|
| 75/25 | / | 9.86 | 16.7 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | H-4 |
|-------|---|------|------|---|------|-----|---|-----|

3.4.3 反应物浓度对色料呈色的影响

前期探索实验中，我们发现，反应物浓度在实验中起到很大的作用，影响色料的呈色。在固定以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源，滴加 2ml 3M NaOH 溶液，填充度 65%，水热温度 220℃ 保温 2h 的条件下，研究各不同 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比条件下，不同反应物浓度对实验结果的影响，配料表如下。

表 3-5 不同反应物浓度所对应的实验配方

Table 3-5 the formula of the samples with different concentration of reactants

| $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比 | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (°C) | t (h) | Fe^{3+} 浓度 (mol/L) | 编号 |
|--|--|--------------|-----------------|---------|-----------|----------|--------------------------------|-----|
| 80/20 | 2.71 | 11.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.010 | C-1 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.015 | C-2 |
| 85/15 | 2.03 | 12.6 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.010 | B-1 |
| 85/15 | 3.05 | 19 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.015 | B-2 |
| 85/15 | 4.06 | 25.2 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.020 | B-3 |
| 90/10 | 1.35 | 13.4 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.010 | D-2 |
| 90/10 | 2.03 | 20.1 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 0.015 | D-3 |

3.4.4 矿化剂对硅铁红色料呈色的影响

在陶瓷色料的制备中加入矿化剂可在较低温度下促进反应的进行。因此有效选择矿化剂的种类以及控制矿化剂的添加量对色料晶相的形成有重要的作用。在固定其他条件不变的前提下，分别采用 NaF 和 CaF_2 作为矿化剂，分别探讨两种矿化剂不同添加量对合成产物的影响。具体配料表如下。

表 3-6 不同矿化剂所对应的配方

Table 3-6 the formula of the samples with different concentration of reactants

| $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配比 | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | 矿化剂 (g) | | T (°C) | t (h) | 样品编号 |
|--|--|--------------|-----------------|---------|----------------|-----------|----------|------|
| | | | | NaF | CaF_2 | | | |

| | | | | | | | | |
|-------|------|------|---|------|------|-----|---|------|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | I | / | 220 | 2 | C-9 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | / | 220 | 2 | C-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.15 | / | 220 | 2 | C-11 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.18 | / | 220 | 2 | C-10 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | / | 0.12 | 220 | 2 | G-1 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | / | 0.18 | 220 | 2 | G-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | / | 0.21 | 220 | 2 | G-3 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | / | 0.24 | 220 | 2 | G-4 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | / | 0.27 | 220 | 2 | G-5 |

3.4.5 NaOH 加入量对硅铁红色料呈色的影响

在固定反应物浓度、配比、NaF 添加量以及水热条件的前提下，改变了 NaOH 溶液（3M）的添加量，实验过程中发现，随着 NaOH 溶液添加量的变化也显著影响合成色料的呈色。当 NaF 添加量为 3wt%（0.12g）时，加入 2ml 3M NaOH 溶液得到色料红度值好，而加入 3ml 时，色料则成黄色。而加入 0.45wt%（0.18g）NaF 的配比，NaOH 溶液的量 3ml 时反而呈色更红，故而进一步在 NaF 掺入量为 0.45wt%（0.18g）的前提条件下，改变 NaOH 的加入量，考察 NaOH 加入量对结果的影响。

表 3-7 不同 NaOH 加入量所对应的配方

Table 3-7 the formula of the samples added with different addition of 3M NaOH solution

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | FeCl ₃ 6H ₂ O (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (°C) | t (h) | 样品编号 |
|---|--|--------------|-----------------|------------|-----------|----------|------|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | C-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 3 | 0.12 | 220 | 2 | C-3 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 0 | 0.18 | 220 | 2 | C-6 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 1 | 0.18 | 220 | 2 | C-7 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.18 | 220 | 2 | C-10 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 3 | 0.18 | 220 | 2 | C-4 |

| | | | | | | | |
|-------|------|------|---|------|-----|---|-----|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 4 | 0.18 | 220 | 2 | C-8 |
|-------|------|------|---|------|-----|---|-----|

3.4.6 保温时间对硅铁红色料呈色的影响

保温时间直接关系到实验结果的好坏，保温时间太短反应不完全，保温时间太长晶体生长，会影响合成晶相的种类和大小，所以选择合适的保温时间对色料呈色很重要。实验中分别采取 2h、4h、6h 来进行实验，以下为配方表。

表 3-8 不同保温时间所对应的配方

Table 3-8 the formula of the samples hydrothermally treated for different times

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | FeCl ₃ 6H ₂ O (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (°C) | t (h) | 编号 |
|---|--|--------------|-----------------|------------|-----------|----------|------|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | C-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 4 | C-12 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 6 | C-13 |

3.4.5 水热反应温度对硅铁红色料呈色的影响

水热反应温度对实验结果很重要，温度低水热反应不完全，导致未能合成氧化铁，温度高，则晶体进一步长大，甚至改变合成晶相的结构，对包裹过程以及色度均会产生影响。实验分别采用 200°C、220°C、240°C 水热保温 2h，探讨水热温度对实验结果的影响，以下为配料表。

表 3-9 不同水热反应温度所对应的配方

Table 3-9 the formula of the samples hydrothermally treated at different temperature for 2h

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | FeCl ₃ 6H ₂ O (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (°C) | t (h) | 编号 |
|---|--|--------------|-----------------|------------|-----------|----------|-----|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 200 | 2 | F-1 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | C-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 240 | 2 | F-2 |

3.4.6 填充度对硅铁红色料呈色的影响

合适的填充度对硅铁红色料色泽有很大的影响，实验中采取了 65%、70%、75% 四种填充度进行实验，填充度不同最后补的水量也不同，实验配料表如下。

表 3-10 不同填充度所对应的配方

Table 3-10 the formula of the samples hydrothermally treated with different filling degree

| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | FeCl ₃ 6H ₂ O (g) | TEOS (ml) | 3M NaOH (ml) | NaF (g) | T (°C) | t (h) | 填充度 | 编号 |
|---|--|--------------|-----------------|---------|-----------|----------|-----|-----|
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 65% | C-2 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 70% | E-1 |
| 80/20 | 4.07 | 17.9 | 2 | 0.12 | 220 | 2 | 75% | E-2 |

3.5 测试与表征

3.5.1 XRD 表征原理及方式

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 X 射线衍射技术（XRD）对陶瓷样品进行相结构分析。仪器为 Bruker diffractometer（AXS D8 ADVANCE）型 X 射线衍射仪（CuK α 辐射源， $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ）。通过衍射峰标定以及观察峰强和衍射角的变化，用 Jade 5.0 软件分析各陶瓷样品的相结构，用 Origin7.0 作图，其 XRD 测试图谱见后面分析。

3.5.2 TEM 表征原理及方式

透射电子显微镜（英语：Transmission electron microscope，缩写 TEM），简称透射电镜，是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像。通常，透射电子显微镜的分辨率为 $0.1\sim0.2\text{nm}$ ，放大倍数为几万~百万倍，用于观察超微结构，即光学显微镜下无法看清的结构，又称“亚显微结构”。

透射电子显微镜在材料科学、生物学上应用较多。由于电子易散射或被物体吸收，故穿透力低，样品的密度、厚度等都会影响到最后的成像质量，必须制备更薄的超薄切片，通常为 $50\sim100\text{nm}$ 。所以用透射电子显微镜观察时的样品需要处理得很薄。常用的方法有：超薄切片法、冷冻超薄切片法、冷冻蚀刻法、冷冻断裂法等。对于液体样品，通常是挂预处理过的铜网上进行观察。

TEM 常用于研究纳米材料的结晶情况，观察纳米粒子的形貌、分散情况及测量和评估纳米粒子的粒径。是常用的纳米复合材料微观结构的表征技术之一。在本实验中就是通过 TEM 技术来观察高放大倍数下的合成的色料的形貌以及包裹情况。

3.5.3 色度计表征原理及方式

CIE 颜色系统---- $L^*a^*b^*$ 色空间 (也称 CIELAB)。 $L^*a^*b^*$ 色空间是当前最通用的测量物体颜色的色空间之一，是由 CIE 在 1976 年制定的。在这一色空间中， L^* 是明度， a^* 和 b^* 是色度坐标， L^* 值越大，明度越高， $L^*=0$ ，全黑， $L^*=100$ 全白； $+a^*$ --红色， $-a^*$ --绿色； $+b^*$ --黄色， $-b^*$ --蓝色。

使用北京康光光学仪器有限公司生产的 WAD-3A 型号的全自动白度计对反应后的样品进行色度测试，用 L^* 、 a^* 、 b^* 三值表征颜色。测试样品前先对仪器用黑筒进行调黑、参比白板调白。将要测试的样品充分遮住仪器测量孔进行测试，并记录下来。




4 实验结果与讨论






















4.1 实验所得样品的色度测试结果

样品外观图片及色度测试结果如表 4-1 所示。

表 4-1 样品外观图片及色度测试结果

Table 4-1 the chromatic values and the images of the synthesized pigments

| 样品 编号 | 样品外观 | L | a | b | 样品 编号 | 样品外观 | L | a | b |
|----------|---|-------|-------|-------|----------|--|-------|-------|-------|
| A-1 |  | 55.08 | 5.32 | 13.25 | C-11 |  | 51.34 | 17.22 | 18.25 |
| A-2 |  | 50.09 | 12.43 | 7.00 | C-12 |  | 43.46 | 7.55 | -0.14 |
| A-3 |  | 65.15 | 13.52 | 31.23 | C-13 |  | 37.18 | 15.26 | 2.00 |
| A-4 |  | 52.03 | 8.08 | 8.67 | D-1 |  | 54.15 | 25.11 | 29.50 |
| A-5 |  | 49.00 | 9.93 | 5.0 | D-2 |  | 45.39 | 9.76 | 0.03 |
| A-6 |  | 49.65 | 8.59 | 8.45 | D-3 |  | 65.18 | 19.77 | 33.99 |
| A-7 |  | 49.23 | 12.25 | 2.29 | E-1 |  | 50.58 | 10.96 | 0.45 |
| B-1 |  | 43.87 | 9.65 | 4.45 | E-2 |  | 48.49 | 9.80 | 3.46 |
| B-2 |  | 47.74 | 8.49 | 1.24 | F-1 |  | 59.19 | 20.46 | 34.47 |

| | | | | | | | | | |
|------|---|-------|-------|-------|-----|--|-------|-------|-------|
| B-3 |  | 60.67 | 11.44 | 25.21 | F-2 |  | 46.61 | 11.58 | 4.65 |
| C-1 |  | 43.00 | 14.09 | 2.11 | G-1 |  | 63.76 | 16.46 | 21.5 |
| C-2 |  | 41.72 | 18.41 | 7.84 | G-2 |  | 66.77 | 11.91 | 22.67 |
| C-3 |  | 48.75 | 8.21 | 3.28 | G-3 |  | 68.5 | 13.14 | 27.62 |
| C-4 |  | 39.50 | 14.29 | 2.90 | G-4 |  | 54.98 | 9.51 | -0.21 |
| C-5 |  | 51.68 | 21.46 | 27.42 | G-5 |  | 75 | 13.27 | 33.4 |
| C-6 |  | 71.19 | 15.33 | 36.95 | H-1 |  | 81.73 | 4.7 | 32.83 |
| C-7 |  | 42.68 | 14.14 | 3.72 | H-2 |  | 79.85 | 5.89 | 33.68 |
| C-8 |  | 54.62 | 21.22 | 29.57 | H-3 |  | 77.4 | 4.84 | 25.14 |
| C-9 |  | 50.61 | 21.83 | 21.24 | H-4 |  | 82.07 | 3.8 | 31.07 |
| C-10 |  | 40.47 | 12.54 | 2.03 | | | | | |

4.2 铁源种类和 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比对硅铁红色料呈色的影响

4.2.1 铁源种类对硅铁红色料呈色的影响

表 4-2 所列为分别采用六水氯化铁和七水硫酸铁为铁源，不同 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比水热合成硅铁红色料的色度值。当铁源为 Fe₂(SO₄)₃ ·7H₂O 时无论 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比为多少，色料的 L*值都很小，而 b*值很大，色料都呈现黄色，即使当 Fe 的含量增大为 25 时，色料还是呈现黄色，因此以 Fe₂(SO₄)₃ ·7H₂O 为铁源在本实验条件下均难以获得红色色料。以 FeCl₃ 6H₂O 作为铁源时，所得色料红度值比以 Fe₂(SO₄)₃ ·7H₂O 的红度值高，因而制备出的色料颜色更鲜艳。

表 4-2 不同 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比及不同铁源所得硅铁红色料色度值

Table 4-2 The chromatic values of Fe₂O₃-SiO₂red ceramic pigments with differernt SiO₂/Fe₂O₃ ratios and

| iron source | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|
| SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ 配比 | 铁源 | L* | a* | b* |
| 80/20 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O | 79.85 | 5.89 | 33.68 |
| 85/15 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O | 77.4 | 4.84 | 25.14 |
| 75/25 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·7H ₂ O | 82.07 | 3.8 | 31.07 |
| 80/20 | FeCl ₃ 6H ₂ O | 41.72 | 18.41 | 7.84 |
| 85/15 | FeCl ₃ 6H ₂ O | 47.74 | 8.49 | 1.24 |
| 90/10 | FeCl ₃ 6H ₂ O | 65.18 | 19.77 | 33.99 |

备注：L*为明度 a*为红度 b*为黄度

4.2.2 SiO₂/ Fe₂O₃ 质量比对硅铁红色料呈色的影响

图 4-2 为不同 SiO₂/Fe₂O₃ 质量比与色料色度值关系。可见当 SiO₂/Fe₂O₃ 质量比逐渐减小，也即 Fe₂O₃ 含量的增加，所合成色料的红度值 a*先下降后增大，同时，黄度值 b*也先急剧降低而后略有增大。在 SiO₂/Fe₂O₃ 质量比为 90/10 时，色料为黄色，因为此时的 b*值远大于 a*值，而 SiO₂/Fe₂O₃ 质量比为 80/20 的配比下，得到色料呈红色。这是因为随着硅铁比的减小，色料中 SiO₂ 含量相对减少，作为发色剂的 Fe₂O₃ 的相对含量增加，故而色料的红度值逐渐增加。但由于如果 Fe₂O₃ 含量过高的话，不利于 SiO₂ 对其的包裹，故而未进一步提高 Fe₂O₃ 的含量。

图 4-3 为 FeCl₃ 6H₂O 为铁源，外加 0.12g NaF 矿化剂、水热反应温度为 220℃、保温 2 小时，填充度 65%的条件下不同硅铁比所得硅铁红色料的 XRD 图谱，比较三个样品的 XRD 图谱，三者的衍射峰形类似，均含有赤铁矿（Fe₂O₃，PDF 卡片 33-0664）晶

体，但是从其呈色来看，在 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 90/10 的样品中，主要为水合氧化铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，PDF 卡片 02-0918），其与赤铁矿的衍射峰完全重叠，但是 故而呈现出水溶液中 Fe^{3+} 的黄颜色。而随着 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比的减小，水合氧化铁的量减少，故而色料的黄色度 b^* 减小，红度值 a^* 增大，故而在 80/20 的配比下呈色红色度。

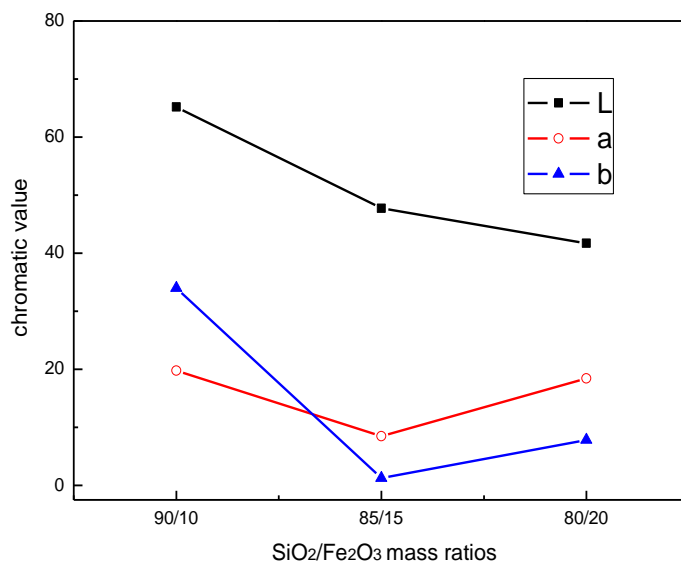


图 4-2 不同 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-2 the effect of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mass ratio on the color presentation of the synthesized hematite-silica red ceramic pigments

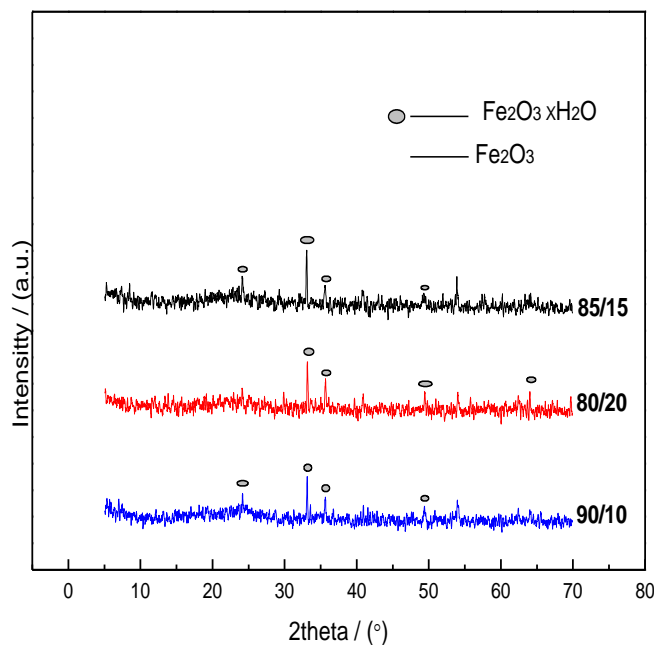


图 4-3 不同 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比硅铁红色料的 XRD 分析图

Fig.4-3 the XRD patterns of the synthesized pigments with differernt $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mass ratios

4.3 反应物浓度对硅铁红色料呈色的影响

图 4-4 为外加 0.12g NaF 矿化剂、水热反应温度为 220℃、保温 2 小时的条件 Fe^{3+} 浓度分别为 0.01M 和 0.015M 的配比所得硅铁红色料的 XRD 分析图。两者均得到结晶度较好的赤铁矿晶体，而 SiO_2 以无定型形式存在。

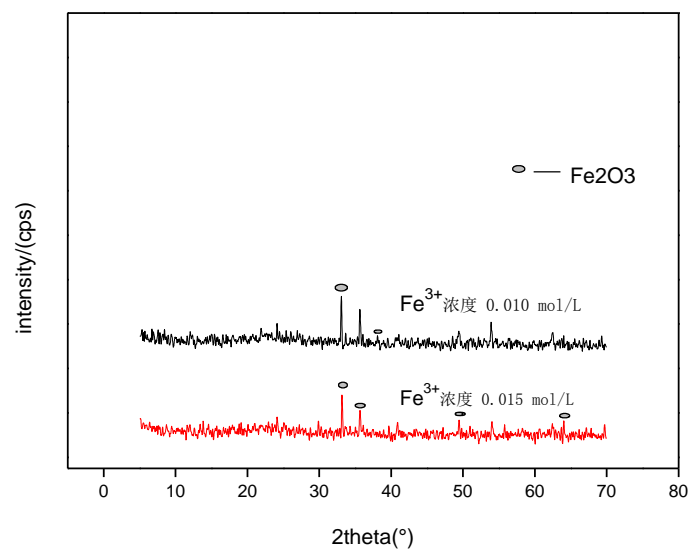


图 4-4 不同反应物浓度的硅铁红色料 XRD 分析图

Fig.4-4 the XRD patterns of the synthesized pigments with differernt Fe^{3+} concentration

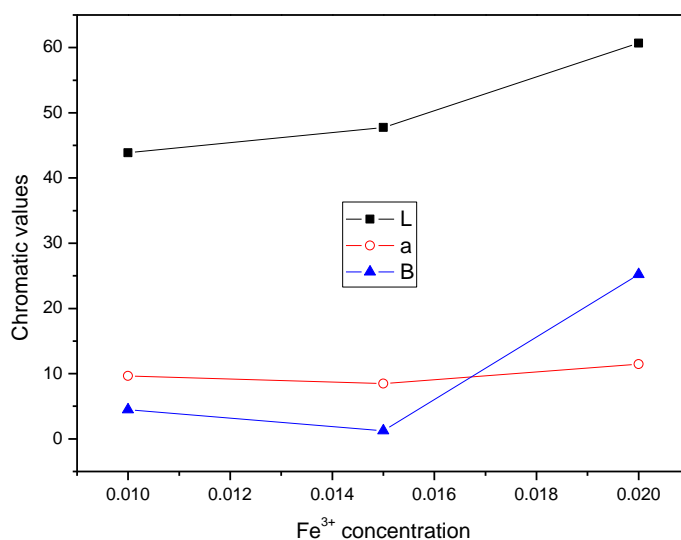


图 4-5 不同反应物浓度对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-5.the effect of concentration of reactants on the color presentation of the synthesized hematite-silica red ceramic pigments

图 4-5 为不同反应物浓度硅铁红色料色度值的变化趋势图，随着反应物浓度增大，

色料的红度值在增大，这是因为 0.015M 浓度的条件下，反应物的量更多，利于生成更多的氧化铁晶体，从而有利于色料的呈色，然而在 0.02M 浓度下，色料的黄度值急剧上升，使得色料呈现黄色，因此最近反应物浓度为 0.015M。

4.4 矿化剂对硅铁红色料呈色的影响

4.4.1 矿化剂种类对硅铁红色料呈色的影响

表 4-5 和 4-6 分别为固定硅铁比、反应物浓度以及水热反应温度为 220℃、保温 2 小时的条件下外加不同量 NaF 和 CaF₂ 矿化剂所得样品的外观图。从图 4-6 可看出，不管 CaF₂ 的添加量为多少，色料的呈色都没有红色，也可能是由于 CaF₂ 作为矿化剂时其 Ca 离子会参与到反应中去形成化合物从而影响最终晶相的生成故而影响呈色。而适量的 NaF（3wt%）的添加，可以得到较好红度值的色料。

表 4-3 不同 NaF 加入量硅铁红色料外观图

Table 4-3 The appearance of hematite–silica red ceramic pigments with differernt NaF additions










| NaF 添加量 (g) | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.18 |
|-------------|--|--|---|--|
| 外观图 |  |  |  |  |

表 4-4 不同 CaF₂ 加入量硅铁红色料外观图

Table 4-4 The appearance of hematite–silica red ceramic pigments with differernt CaF₂ additions

| CaF ₂ 添加量(g) | 0.12 | 0.18 | 0.21 | 0.24 | 0.27 |
|-------------------------|---|---|---|--|---|
| 外观图 |  |  |  |  |  |

4.4.2 NaF 添加量对硅铁红色料呈色的影响

在陶瓷色料的制备中加入矿化剂可在较低温度下促进反应的进行；也可能与反应物或反应物之一形成固溶体，或形成中间化合物，使反应物晶格活化，从而促使结晶中心的形成或加速晶体生长。由于矿化剂量不同有时还可能影响到反应产物的晶格结构和性质，因而呈现出的颜色也大不一样。如表 4-5，表中列举了不同 NaF 添加量硅铁红色料外观图，硅铁红色料含有 Fe₂O₃，因此它的颜色呈红棕色，从外观图知当 NaF 添加量为 0.12g 时实验效果最佳；

图 4-6 为不同 NaF 添加量所得色料的色度变化，随着 NaF 添加量的增大，色料的红度值持续在减小，明度值和黄度值则出现上下波动，当 NaF 添加量为 0.09g 时色料红度值最大，但是此时色料黄度值较大，色料偏棕黄色；当 NaF 添加量为 0.18g 色料黄度最

小，此时红度值也最小，并且明度值 L^* 也较低，故而此时的色料色调暗沉。综合而言，当 NaF 添加量为 0.12g 时色料红度值减小不大，而黄度值却减小较剧烈，从而呈色较好的红色度，NaF 添加量以 0.12g（3wt%）为佳。

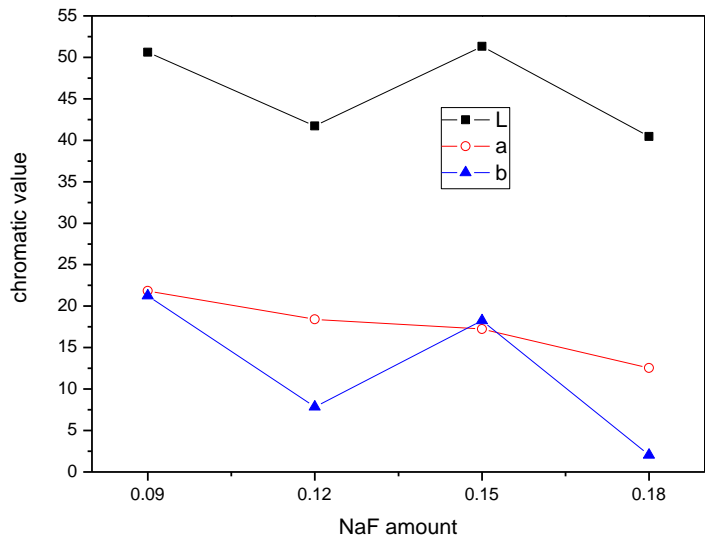


图 4-6 不同 NaF 加入量对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-6. the effect of differernt NaF addition on the color presentation of the synthesized hematite–silica red ceramic pigments

4.5 NaOH 添加量对硅铁红色料呈色的影响

表 4-6 为外加 0.18g NaF 矿化剂、水热反应温度为 220℃、保温 2 小时的条件下不同 NaOH 添加量硅铁红色料的外观图。当 NaOH 添加量为 0 和 4 时色料呈黄色，应是以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体存在；只有当 NaOH 添加量为 1ml、2ml、4ml 时色料才呈现不同色调的红色。

表 4-5 NaOH 加入量硅铁红色料外观图

| Table 4-5 The appearance of hematite–silica red ceramic pigments with differernt NaOH additions | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| NaOH 添加量 (ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 外观图 | | | | | |

图 4-6 为硅铁红色料色度值随 NaOH 添加量的变化趋图，从图中可看出，当 NaOH 添加量为 0、4ml 时所得色料的黄度值都大于红度值，故而呈现出黄色调。当 NaOH 添加量为 1、2、3ml 时色料明度值、黄度值、红度值均比较接近，三者无明显优劣区分。

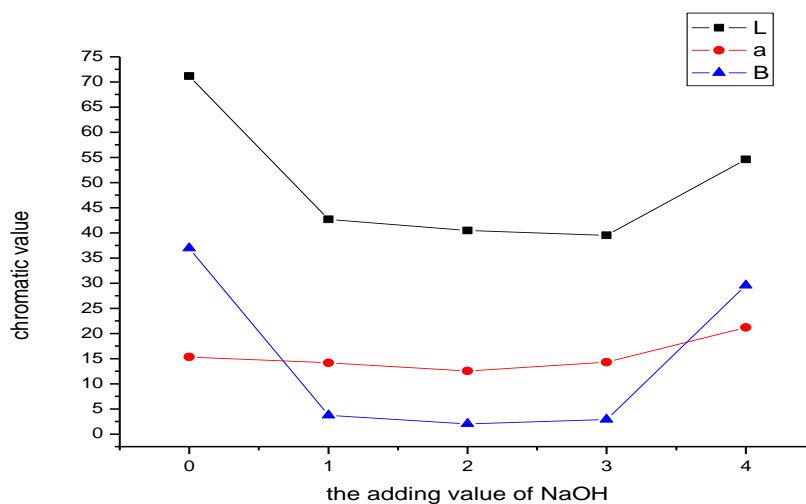


图 4-7 不同 NaOH 加入量对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-7. the effect of NaOH addition on the color presentation of the synthesized hematite-silica red ceramic pigments

4.6 保温时间对硅铁红色料呈色的影响

图 4-8 为不同保温时间的硅铁红色料 XRD 分析图，保温时间为 2、4、6 h 时的样品的 XRD 图谱中存在 Fe_2O_3 赤铁矿晶体的特征衍射峰，且随着保温时间的延长，衍射峰的强度在增加，说明随着保温时间延长， Fe_2O_3 赤铁矿晶体逐渐生长发育。

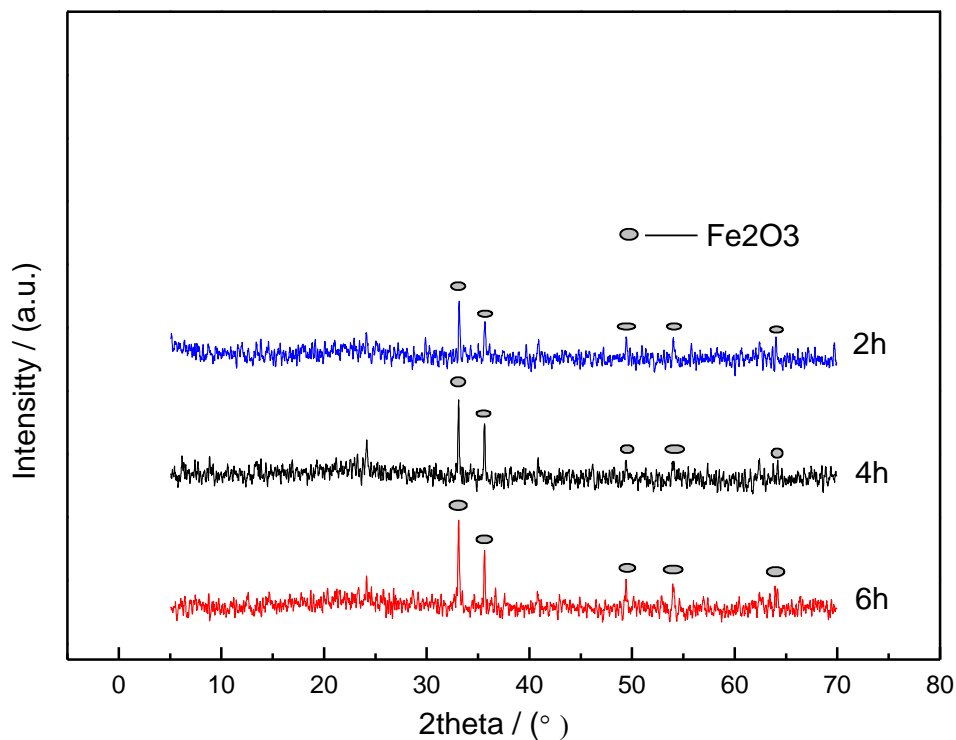


图 4-8 不同保温时间的硅铁红色料 XRD 分析图

Fig.4-8 The XRD patterns of the synthesized pigments hydrothermally treated for different holding times

图 4-9 为硅铁红色料色度值随不同保温时间的变化趋势图，从色料色度值的走势来看随着保温时间的增加，色料的红度值先减小后增大，在 2h 时红度值最高，而随着时间延长，b*值也在减小，向蓝色调方向移动，故而，6h 保温所得样品略带紫色，为红色和蓝色调的调和色，故而确定合适的水热保温时间为 2h。

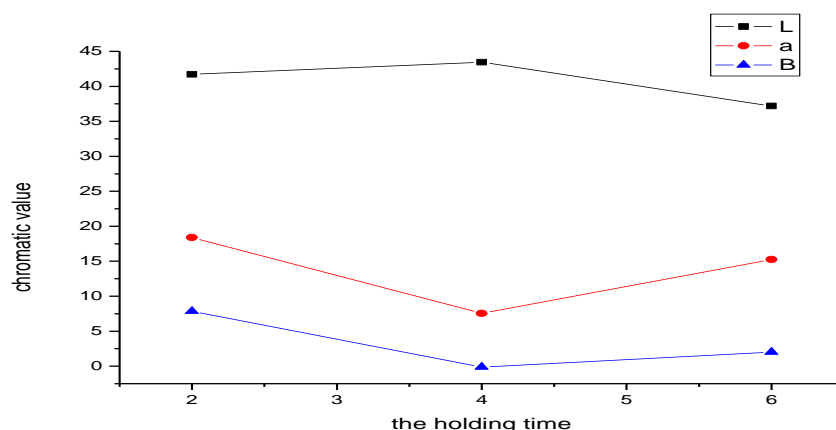


图 4-9 不同保温时间对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-9.The effect of hematite-silica red ceramic pigment with differernt holding time

4.7 水热反应温度对硅铁红色料呈色的影响

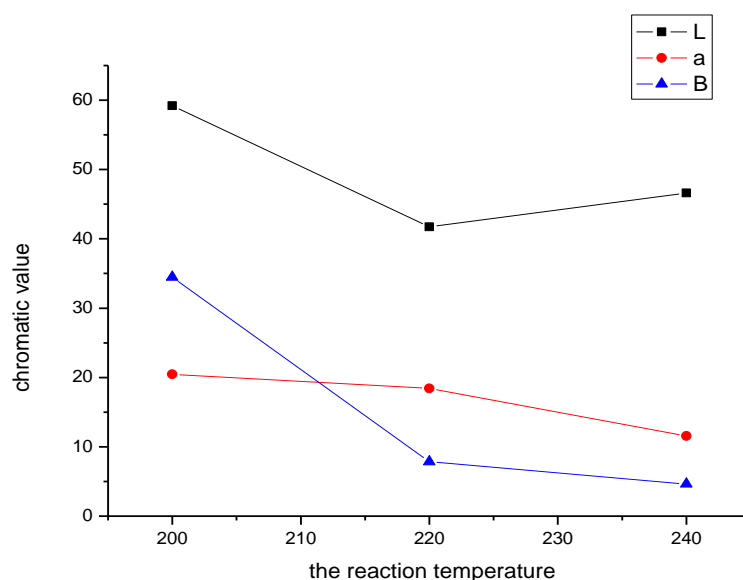


图 4-10 不同反应温度对硅铁红色料色度值的影响

Fig.4-10.the effect of hematite-silica red ceramic pigment with differernt reaction temperature

如图 4-10 为硅铁红色料的色度值随水热反应温度的变化趋势图，从图中数据可见，色料的红度值和黄度值均随着水热反应温度的增加而减小，水热反应温度为 200℃时所

得样品的红度值最大，但是黄度值更大，总体呈现出黄色。而温度升高至 220℃和 240℃时均以红色调为主，但是 240℃条件下，红度值略低于 220℃所得样品，故而水热处理温度以 220℃为佳。

4.8 填充度对色料呈色的影响

如图 4-12 为不同填充度条件所得的硅铁红色料 XRD 分析图，图中可见，均形成了较好的 Fe_2O_3 赤铁矿晶体。

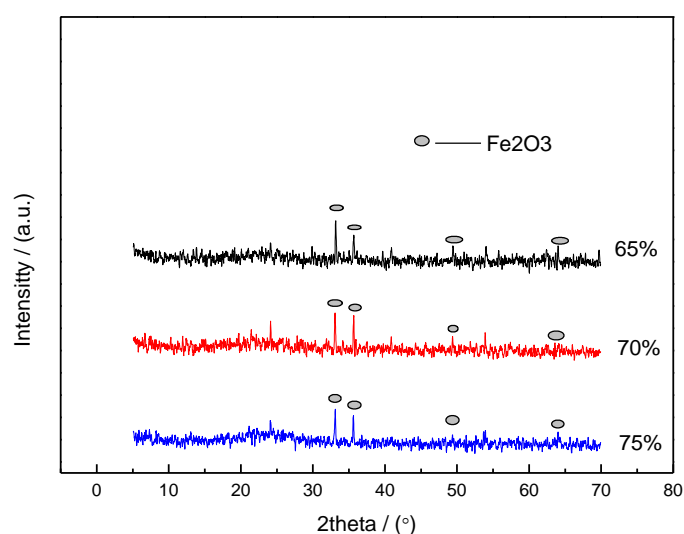


图 4-11 不同填充度的硅铁红色料 XRD 分析图

Fig.4-11 the XRD analysis of differernt compactedness

如图 4-13 为色料色度值随填充度的变化图，随着填充度的增加，色料红度值在减小，黄度值在减小，明度在增大，这也说明当最佳填充度为 65%时，实验效果最佳，故后面的实验都是采用 65%填充度。

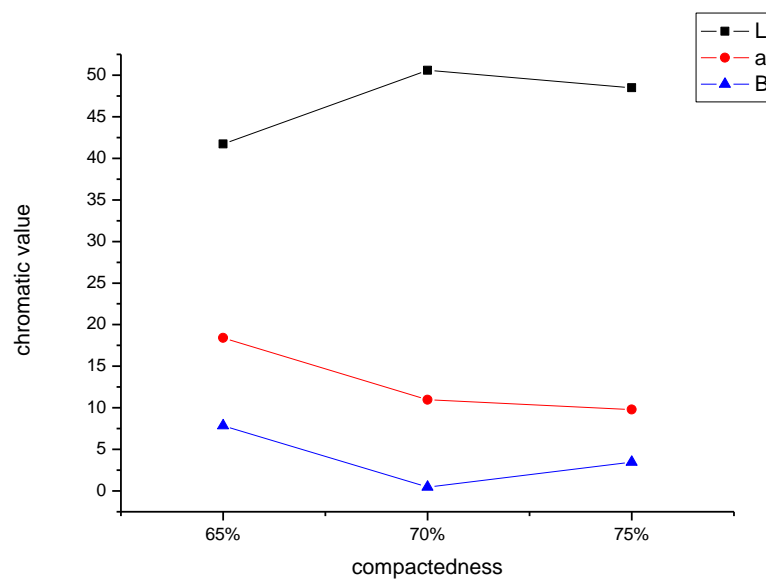
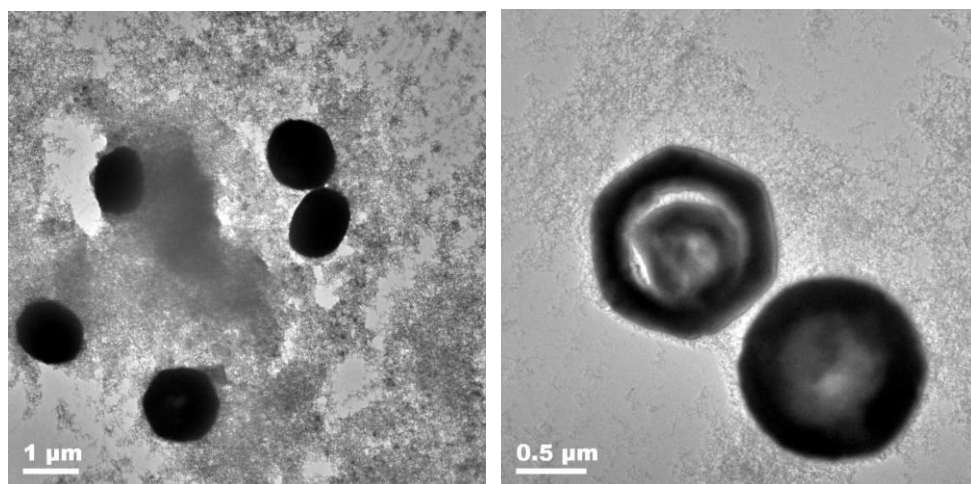


图 4-12 不同填充度对硅铁红色料色度值的影响

Fig4-12.the effect of hematite-silica red ceramic pigment with differernt compactedness

4.9 优化条件所得色料的 TEM 形貌表征

取呈色最好的 C-2 号样品进行 TEM 测试分析, 所得结果如图 4-14 所示。从图中可见, 合成产物中, Fe_2O_3 颗粒的形貌不一, 有椭球形, 还有空心的环状结构, 从这些结构表明, 这些 Fe_2O_3 颗粒可能并不是一次粒子, 而是由大量的 Fe_2O_3 小晶体聚集在一起形成较大的颗粒, 从而被无定型 SiO_2 包裹起来得到直径约为 $1\mu\text{m}$ 大小的粒子。从图中还可明显看到, 在 Fe_2O_3 晶体的外层包裹着一薄层的无定型态 SiO_2 。



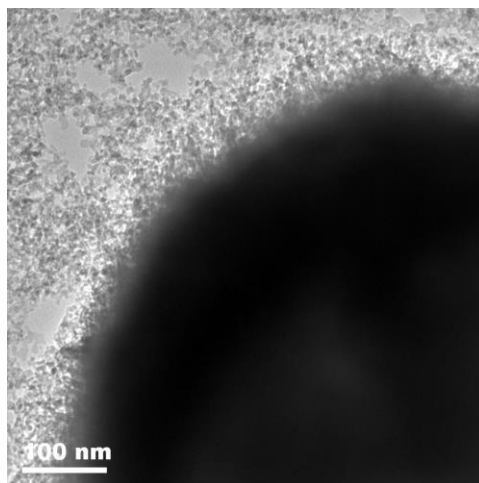


图 4-13 色料的 TEM 形貌图

Fig.4-13 The TEM images of the optimized hematite-silica red inclusion pigments

5 结论

本论文以氯化铁和正硅酸乙酯为主要原料, 采用水热法制备了硅铁红色料, 在 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 80/20、 Fe^{3+} 浓度为 0.015mol/L、水热反应温度 220℃、保温时间 2h、填充度 65%, 添加 3wt%NaF 时实验所得色料呈色最佳, 明度值为 41.72, 红度值为 18.41, 黄度值为 7.84。本实验考察了铁源的种类、反应物的浓度、硅铁比、矿化剂种类和添加量以及水热条件等因素对合成色料晶相及色度的影响。得到如下结论:

(1) 本实验水热法制备的硅铁红色料, 不同于文献报道的固相法合成以 85/15 配比最佳, 而是硅铁比为 80/20 的硅铁红色料颜色最鲜艳, 发色效果最好。

(2) 反应物浓度对合成产物的晶相及晶粒尺寸有显著影响, 随着 Fe^{3+} 浓度的增大, 色料的红度值和黄度值一直在增大, 在 Fe^{3+} 浓度为 0.015 mol/L 时红度值和黄度值达到最大; 随着 Fe^{3+} 浓度的增大, 氧化铁的衍射峰在逐渐增强, 综合所有因素, 当 Fe^{3+} 浓度为 0.015 mol/L 时硅铁红色料发色效果最好。

(3) 矿化剂的添加量对合成产物的晶相及晶粒尺寸有显著影响, 随着矿化剂 NaF 加入量的增大, 色料的红度值一直在减小, 直至 NaF 加入量为 0.18g 时红度值达到最小值; 黄度值逐渐减小, 直至 NaF 量为 0.12g 时黄度值开始增大, 到了 NaF 量为 0.15g 后黄度值又在减小, 直至 NaF 加入量为 0.18g 时黄度值最小, 此时红度值最小; 综上所述, 当 NaF 加入量为 0.12g 时硅铁红色料呈色效果最好。

(4) 水热工艺条件对合成产物的晶相及晶粒尺寸均有显著影响, 随着水热温度的升高, 色料的红度值和黄度值一直在减小, 直至水热温度为 240℃时, 色料的红度值和黄度值达到最小值, 发色效果好的色料黄度值是最小, 红度值最大, 综合考虑水热温度为 220℃时硅铁红色料发色效果最好; 随着水热保温时间的延长, 色料的红度值和黄度值增大, 直至保温时间为 4h 时红度值何黄度值开始增大, 直至保温时间为 6h 时色料的红度值和黄度值达到最大值, 在保温时间为 2h 时红度值为最大值, 则保温时间为 2h 时硅铁红色料发色效果最好; 随着填充度的增大, 色料的红度值和黄度值在减小, 直至填充度为 70%时, 红度值继续减小, 黄度值在增大, 而填充度为 65%时红度值最大, 此时黄度值较小, 综合所有因素考虑, 当填充度为 65%时硅铁红色料的发色效果最好。

6 经济分析

本课题制作的硅铁红红色料，具有良好的耐化学腐蚀性，是一种新型的无公害的陶瓷颜料，因此有广泛的应用前景并能带来很好的经济效益。

据了解，我国现有的生产陶瓷颜料的厂家有数百余家，其中生产釉上彩和釉中彩色料的厂家近两百余家，年销售颜料量在 250-300 吨，其中红色料的用量约为 50-70 吨。如果这些红色料全部替代为耐蚀性优良的红色料，可以极大的丰富釉上图案设计，市场前景良好，无毒害、耐蚀性良好的硅铁红颜料将会极大的提高我国陶瓷颜料的竞争力，有利于恢复出口，提高行业的经济效益。

采用水热法制备的硅铁红色料制备成本低，采用低温反应，不需要使用电炉，无毒环保，其一旦投入市场，效益是无法估量的，而且会迅速取代市场上的大部分红色料。

6.1 单位样品的原料成本核算

实验所用原料有：氯化高铁、正硅酸乙酯、氢氧化钠、氟化钠。

表 6-1 主要原材料的单价表

Table 6-1 the price of the main raw materials

| 序号 | 名称 | 化学式 | 价格（元/吨） |
|----|-------|---|---------|
| 1 | 氧化高铁 | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3200 |
| 2 | 正硅酸乙酯 | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 10000 |
| 3 | 氢氧化钠 | NaOH | 2200 |
| 4 | 氟化钠 | NaF | 1000 |

经过实验得出的原料组成为：氯化高铁 19.48%、正硅酸乙酯 79.92%、氢氧化钠 0.03%、氟化钠 0.57%

硅铁红色料的原料价格：

$$=3200 \times 19.48\% + 10000 \times 79.92\% + 2200 \times 0.03\% + 1000 \times 0.57\% = 8621.7 \text{ 元/吨}$$

6.2 能耗、水电设备折旧

设每吨色料的能耗为 4000 元，其他机械折旧、人工劳动费用约占原料和能耗的 15~25%，取 20% 进行计算。

机械折旧、人工劳动费用为： $(8621.72 + 4000) \times 20\% = 2524.3$ 元/吨

则总的生产成本为： $8621.7 + 2524.3 + 4000 = 15146$ 元/吨

6.3 税收与利润

据市场调查，每吨硅铁红色料的价格为 23000 元左右

则每吨色料的利润为： $23000 - 15146 = 7854$ 元

税收一般是利润的 20%

每吨色料所交的税额为： $7854 \times 20\% = 1570.8$ 元

则每吨硅铁红色料的净利润为： $7854-1570.8=6283.2$ 元

致谢

在陈云霞老师的悉心指导下，我顺利的完成了我的毕业课题。在此期间，我遇到了很多问题，课题研究过程中，得到了陈老师的很多帮助，老师耐心为我解答的过程中让我学到了很多知识。陈老师严谨的实验态度以及对专业知识的把握，很值得我学习，也让我深刻的明白实践与理论之间的差距，有些知识是我从没接触过的，但是，通过查阅资料和询问老师、同学还有学长学姐，这些问题都一一得到了解答，因此在这次毕业设计中我学到了很多知识。在此，我感谢在实验期间给予我指导和帮助的陈老师、学长、学姐。即将走向社会了，我还要感谢母校对我四年的培养，感谢所有关心和帮助过我的老师及同学。

参考文献

- [1]马铁成. 陶瓷工艺学（第二版）. 北京. 中国轻工业出版社.2013 409-410
- [2]刘唯良. 先进陶瓷工艺学. 武汉： 武汉理工大学出版社. 2004： 20-29
- [3]曹春娥. 顾幸勇.陈云霞. 无机材料测试技术. 南昌: 江西高校出版社. 2011： 13-131
- [4]张 强. 陶瓷色料的制备选择应注意的问题. 江苏陶瓷. 1999. 第 32 卷 第 4 期.24-25
- [5]黄丽群.彭文.王艳香. 固相法制备硅铁红色料. 陶瓷学报.2010.第 31 卷 第 3 期 475-478
- [6]马光华.王迎军.李凯.沈宗洋.湿化学法制备陶瓷颜料的现状与发展. 中国陶瓷. 2003.第 39 卷 第 6 期 15-20
- [7]秦威. 陶瓷色料的调配方法. 佛山陶瓷. 2005.第 5 期 15-16
- [8]张文丽.色料的呈色机理、生产及应用.文献综述.10-16
- [9]田高.俞康泰.包裹色料的研究 武汉理工大学学报. 2003.第 25 卷 第 2 期
- [10]刘竹波.尖晶石型颜料制备与性能研究（硕士论文）. 南京理工大学, 2008
- [11]王艳香.黄丽群.孙 健.彭 文.溶胶-凝胶共沉淀法制备硅铁红色料.陶瓷学报.2010 第 31 期 第 3 卷.397-399
- [12]曹丽云.黄剑锋.杨军顺.沈清.超声共沉淀法制备硅铁红陶瓷颜料.中国陶瓷工业.2004. 第 11 卷 第 1 期 1-5
- [13]朱骥良. 颜料工艺学. 化学工业出版社, 1989
- [14]文进, 焦新建. 陶瓷颜料的颜色分析. 江苏陶瓷, 2001
- [15]曹春娥编译. 陶瓷色料晶体结构及颜色. 佛山陶瓷, 2001 年第 12 期. 27—29
- [16]杨少明 俞康泰 张 勇 侯延军 硅铁红色料的研究. 陶瓷学报.第 12 卷第 4 期.181-185
- [17]俞康泰 张 勇 徐斌富 对硅铁红色料中铁的穆斯堡尔谱研究.陶瓷学报.1999.第 20 卷第 3 期.123-126
- [18]曾昭望 利用工业废料制备硅铁红色料 中国陶瓷. 第 45 卷第 7 期.58-59