

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

溶胶-凝胶法合成硅酸锆包裹硫化铈色料的研究

Sol-gel synthesis of cerium zirconium silicate parcel sulfide pigment research

学 号： 201030451307

姓 名： 张义财

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属

指导教师： 喻佑华

完成日期： 2014.5.25

摘 要

近些年来,红色塑料产品,红色陶瓷产品等一系列的生产者一直在努力寻找一种新型的红色颜料,用以代替现在市场上被广泛使用的硫硒化镉等一系列的无机色料,这些色料对我们的身体危害极大也不环保,所以我们就一直在慢慢的探索有没有什么有机颜料可以代替硫硒化镉,如今我们终于找到了,那就是硫化铈(Ce_2S_3)。硫化铈可以代替以前人们使用的无机重金属颜料对陶瓷或塑料进行着色,但是硫化铈在高温煅烧条件下极其不稳定,如过能在其微粒表面覆盖一层耐腐蚀、耐高温且透明的晶体,那么就可以使硫化铈色料在高温稳定呈色包裹技术就在此基础上应运而生,包裹技术就是用耐高温的晶体包裹住耐高温性弱的发色颜料,使发色颜料能够稳定呈色。

本文采用液相法中的溶胶—凝胶中的法制备硅酸锆包裹红色硫化铈色料,希望可以获得硅酸锆包裹后耐高温,耐腐蚀,呈色能力强,无毒的红色硫化铈色料。实验中对不同的烧结温度,实验条件,烧结温度及矿化剂所合成的色料进行分析、对比。对选出的最好的实验产品进行 XRD、SEM 等分析,结果表明溶胶—凝胶法制备硅酸锆包裹硫化铈色料是可行的。

关键词: 溶胶—凝胶法 硅酸锆包裹 红色硫化铈色料(Ce_2S_3) XRD、SEM 分析 安全无毒

Abstract

In recent years, Red plastic products, ceramic products, such as a series of red producers have been trying to find a new kind of red paint, To replace the current widely used on the market of heavy metals cadmium base or base inorganic pigment, because the paint on the natural environment will produce a great harm, also for production workers body harm is great.

Cerium sulfide (Ce_2S_3) that had been the scientists found that under these conditions, It can replace the current one of the world's most widespread use of containing cadmium, lead and other harmful to human's metallic pigment for plastic coloring, but because of poor sulfide cerium pigment stability of high temperature, greatly limits its use range. If can cover the surface of particles in corrosion resistance, high temperature resistant and transparent crystal, then can make sulfide cerium pigment color under the condition of high temperature stability

Package technology is based on this arises at the historic moment, the technology is low temperature hair color material package in high-temperature crystals or solid solution, make the hair color can material under the condition of high temperature stability, so as to achieve the purpose of the high temperature stability of hair color.

In this paper, the liquid phase method is adopted in the preparation of zirconium silicate in the sol - gel package red pigment cerium sulfide, hope can get the zirconium silicate parcel after high temperature resistance, corrosion resistance, strong color, non-toxic red sulfide cerium pigment. Experiments on different sintering temperature, the experiment condition, sintering temperature and mineralizer of synthesis of pigment analysis and comparison. To choose the best products such as XRD, SEM analysis, experiment results show that the sol - gel method cerium zirconium silicate parcel sulfide pigment is feasible.

key word: SOL-GEL method Zirconium silicate package The red pigment of cerium (Ce_2S_3) XRD, SEM analysis GRAS

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目 录	III
1 前言	1
2 文献综述	2
2.1 陶瓷色料的定义及分类	2
2.1.1 陶瓷色料的定义及作用	2
2.2 陶瓷色料的特性	3
2.3 包裹色料	4
2.4 陶瓷色料按用途分类	4
2.5 色料的呈色均匀性和稳定性及基釉、乳浊液的相互匹配	4
2.5.1 色料的呈色均匀性	4
2.5.2 色料的呈色稳定性	5
2.5.3 色料、基釉、乳浊剂的相互匹配	5
2.6 制备陶瓷颜料的几种新工艺	5
2.6.1 化学共沉淀法	6
2.6.2 溶胶凝胶法	6
2.6.3 水热法	6
2.6.4 微乳液法	6
2.6.5 自蔓延合成法	7
2.6.6 超声-共沉淀新技术	7
2.6.7 自蔓延燃烧新技术	7
2.7 选题来源，选题目的和意义	8
2.8 硫化铈的性质与制备方法	9
3 实验内容	10
3.1 实验设计	10
3.2 实验原料	10
3.3 主要仪器	10
3.4 硅酸锆包裹硫化铈色料的合成	11
3.4.1 Ce_2S_3 悬浊液的制备	11
3.4.2 ZrSiO_4 粉体的制备	11
3.4.3 工艺流程	11
3.5 测试与表征	12
3.5.1 样品颜色的直观分析	12
3.5.2 物相组成分析	12
3.5.3 显微结构分析	12

4	结果分析与讨论.....	13
4.1	确定最优温度.....	13
4.2	确定最优矿化剂.....	15
4.3	包裹前后对比.....	16
5	实验结论.....	20
5.1	实验结论.....	20
6	经济分析.....	21
6.1	单位样品的原材料成品核算.....	21
6.2	能耗水电设备折旧.....	21
6.3	税收与利润.....	21
7	致谢	22
8	参考文献.....	23

1 前言

如今，中国陶瓷产业早已经已经引领世界的潮流，成为了全世界的领头羊，但是由于近几年来竞争异常激烈，再加上稀有原材料的不可再生和涨价等因素，有一小部分产业已经倒戈了。这些厂家多半数生产规模比较小，品种单一，生产链不够完善，无论是生产装备、生产工艺，还是新产品的开发能力和品质的管理方面都还有所欠缺。

随着陶瓷产业内各种机械化、品质规范化的发展，色釉料的生产，已经走出了八十年代那时候固步自封的模式，到达上个世纪九十年代，我国的陶瓷产业才有所起色，开始进入专业化生产的模式，自从 2004 年以来我国大型的陶瓷色料生产厂家已经达到了 250 家左右，但是近几年，那些规模小点的陶瓷厂因为产品品种单一，生产规模不规范都慢慢的倒闭了，这些厂都缺少新产品开发能力和规范的品质管理系统。

包裹色料有极好的耐高温性，不仅可以提高被包裹色料的综合性能，还可以扩展出新型的包裹色料。而且还能提高被包裹的色料的很多性能。包裹色料的研制以及开发可以极大地丰富我国传统陶瓷色料的种类，具有非常广阔的前景。

2 文献综述

2.1 陶瓷色料的定义及分类

2.1.1 陶瓷色料的定义及作用

用熔剂或者色基配置而成的粉状有色陶瓷制品所用的装饰材料即陶瓷色料。

陶瓷色料的作用就是将坯体着色。

2.1.2 陶瓷色料按使用温度分类

陶瓷色料按使用温度的不同可以分为高温色料和低温色料两大类，高温色料就是其使用时的温度可以在 1000℃ 以上，可想而知低温色料就是使用温度要在 1000℃ 以下的色料。一般来说每种色料都有它特有的使用温度界限，当外界温度超过这个界限时它就变的非常不稳定，很容易与其他物质发生反应使得不能得到很纯的颜色或者颜色非常淡，几乎看不见。

2.1.3 陶瓷色料组成分类

陶瓷色料按照它的组成成分一般可以分为 6 大类，它们分别是氧化物型、复合氧化物型、硅酸盐型、硼酸盐、磷酸盐、镉酸盐型如表 2.1 所示。

表 2.1 陶瓷色料按组成分类

类别	晶体结构	色料
氧化物	刚玉型	Al-Mn, Cr-Al, Cr-Fe
	斜锆石型	Zr-V, Zr-Ti-V, Zr-Y-V
	方镁石型	Co-Ni
复合氧化物		Zn-Al-Cr, Zn-Cr-Fe, Co-Zn-Al,
		Zn-Al-Cr-Fe, Zn-Mn-Al-Cr-Fe,
	尖晶石型	Co-Al, Co-Zn-Al-Zr, Co-Ni-Cr-
		Fe, Co-Ni-Al-Cr-Fe, Co-Ni-
		Mn-Cr-Fe, Co-Mn-Al-Cr-Fe
硅酸盐	烧绿石型	Pb-Sb-Al, Pb-Sb-Fe
	石榴石型	Ca-Cr-Si
	榍石型	Ca-Sn-Si-Cr, Ca-Sn-Si-Cr-Co
		Zr-Si-V, Zr-Si-Pr, Zr-Si-Fe,
	锆英石型	Zr-Si-Co-Ni, Zr-Si-Pr-V,
		Zr-Si-Sn-V, Zr-Si-Pr-Fe,
		Zr-Si-Cd-S, Zr-Si-Cd-S-Se
硼酸盐	橄榄绿型	Co-Si
	硅铍石型	Co-Zn-Si
	红柱石型	Ni-Ba-Ti
		Co-Mg-B
磷酸盐		Co-P, Co-Li-P
镉酸盐		Cd-S, Cd-S-Se

2.1.4 陶瓷色料按矿物相分类

表 2-3 陶瓷色料按矿物相的分类

Table 2-3 ceramic pigment according to the classification of mineral phases

陶瓷颜料类型		陶瓷颜料举例
简单化合物型	铬酸盐、着色氧化物及其盐类	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CoCO}_3, \text{CrCl}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ 铬酸铅红、西红柿红($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$)
	铋酸盐（烧绿石型） 硫化物和硒化物	拿浦尔黄($2\text{PbO Sb}_2\text{O}_3$) 镉黄(CdS)、镉硒红
固熔体—氧化物型	刚玉型 金红石型	铬铝桃红 铬锡紫丁香紫
	萤石型 灰锡石（钙锡矿）型	钒锆黄 铬锡红
	灰钛石（钙钛矿）型	钒钛黄
尖晶石型	完全尖晶石型 不完全尖晶石型	钴青($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 钴蓝($\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)
	类似尖晶石型 复合尖晶石型	锌钛黄($2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$) 孔雀蓝($\text{CoZnO} \cdot (\text{CrAl})_2\text{O}_3$)
硅酸盐型	橄榄石型 石榴石型	钴粉红 维多利亚绿
	榍石型 锆英石型	铬钛茶 钒锆蓝
混合异晶型		尖晶石与石榴石混晶

2.2 陶瓷色料的特性

陶瓷色料的特性：1，在陶瓷产品高温烧成的条件下不会与其它物质发生反应而产生杂色，不分解成其它杂质，要有极好地耐高温性以及化学稳定性。2，不会被烧制陶瓷产品时陶瓷坯体外层附着的已经熔融的釉料所侵蚀和破坏它的化学、物理结构，不会被改变颜色，即要有极强的抵抗外界物质侵蚀性。这就是

陶瓷色料和一般的无机色料的最大的不同。说详细点就是陶瓷色料在陶瓷产品烧成的整个过程中都不能与任何物质发生反应,要具有抗高温性、化学稳定性、抗侵蚀性,用于釉上彩饰的色料,在烧烤温度下不得和熔剂发生反应。

2.3 包裹色料

色料因其在高温条件下在坯和釉中显著地稳定性而著称。通过电子显微镜可以发现均匀的成色是由平均粒径为微米级别的超细颗粒粒子形成的。尽最大可能降低色料分子在釉料中的溶解度可以更佳地提高色料的稳定性以及呈色能力。像氧化锡、氧化锆、硅酸锆这几种玻璃熔剂中的乳浊液都具有可以包裹色料的条件。对于包裹色料来说,包裹体对色剂的包裹作用会具备以下几种性质:(1)呈色性。由于色剂外层包裹着一层玻璃体或晶体,色剂的呈色能力在一定程度上会受到包裹物质成份、含量以及折射率的影响。(2)化学稳定性。被包裹的色料外面一层晶体或者熔体可以防止色料与其它物质发生化学反应。(3)高温稳定性。包裹色料在色料的临界温度内保持色料的呈色性。以上表明,包裹晶体将它的稳定性传给了被它所包裹的前稳定的色剂,从而起到保护作用。它不仅可以用来改善被包裹色料的原有性能,而且还能扩展出新的调和色。

2.4 陶瓷色料按用途分类

陶瓷色料按用途可以分为釉上色料、坯上色料等,釉上色料又可以分为釉上彩色料、釉中彩色料、釉下彩色料。釉上色料一般是指那些可以直接加入釉中而形成颜色釉的色料,而且一般都是指在可以在高温条件下使用的色料,在成产陶瓷制品的过程中,把釉上色料直接加入到釉料中,经过陶瓷所需烧成温度烧成后就可以直接得到颜色釉面,这样就达到了呈色的效果。坯上色料就是直接添加到陶瓷坯体从而得到色胚的色料,坯上色料同样也是在高温条件下使用的色料。一般适应温度高、发色能力不但强而且稳定。釉上彩色料即直接在陶瓷釉面上绘画或填色的色料,在低温条件下使用,一般在 600°C — 900°C 之间。釉中彩色料就是在陶瓷釉面生装饰绘画后会渗透到釉层中间所用的色料,色料在釉层中间形成一层模糊的颜色,呈现出朦胧美。釉下彩色料是在没有经过煅烧或者没有素烧的坯上面进行绘画后再上一层釉,经过高温煅烧后在釉的下面形成画面的色料。

2.5 色料的呈色均匀性和稳定性及基釉、乳浊液的相互匹配

2.5.1 色料的呈色均匀性

一般当在化妆土、基釉中微量的添加某些呈色能力极强的色料时,很容易因为混合不充分不均匀而产生缺陷。众所周知色料是所有原料中成本最贵的,尤其是用在釉面砖和卫生陶瓷的生产中,要求它的着色要均匀,基于这个出发点,一般采取先在白色的乳浊剂中事先添加少量色料,随后再置于配合料中混合均匀后再使用。不过有的色料对外界环境就很敏感,无论你再怎么增加它的添加量,也同样很难均匀地呈色。

硫化铈色料对于外界反应条件就特别敏感,在采用这种色料的釉浆中一定不能有硝酸盐,亚硝酸盐等的强氧化剂混入。硫化铈对能与铈反应而生成铈化物的介质也非常敏感,这样硫化铈色料就不能采用强还原或者强氧化气氛。在艺术瓷中常常需要低乳浊性,而锆基色料又足够的乳浊性这样的话大部分都不能将乳浊液传给釉,这样就可以在不平的表面上形成明亮的效果。

色料最基本的问题就是要保证起颜色的均匀性,想得到比较均匀的呈色的同时还想掩盖掉陶瓷坯体表面颜色的不均匀性就要使用乳浊釉,硅酸锆常常被用来作为乳浊剂的锆乳浊釉。

2.5.2 色料的呈色稳定性

色料的呈色稳定性主要归结于它的种类、烧成气氛、呈色的温度范围以及它与相关的坯和基础釉的配方。坯和基釉的化学组成成份对色料的呈色影响非常大,如有些色料要求基釉含较高的锌或铅等,这样就会获得更加亮丽的色料。制品中有机物的燃烧不是制品缺陷产生,特别是釉面针孔产生的完全因素,色料的质量同样也是因素之一,也就是说色料的不稳定性是个关键,这些缺陷最大可能是由于色料的先导物质在烧成过程中的不完全反应的同时会产生气体,产生的气体会从未反应相中释放出来,随后未反应相将与釉料相在陶瓷制品烧成时反应。

2.5.3 色料、基釉、乳浊剂的相互匹配

乳浊剂可以使得色料在釉中的溶解度降低,加入的乳浊剂必须与色料相溶解、相匹配。我们要看其在化学组成上的相同性来确定它们是否相匹配、相溶解。就像锆系色料中的锆系乳浊剂和钛系色料中的钛系乳浊剂,最好与其相对应的色料相匹配。

在烧成过程中,由于基釉会和色料之间发生相互作用使得其呈色改变了。比如锆英石色料在一般普通的釉中就不活泼,它们的呈色就相对要稳定一些。而其他的色料相对来说就要更加活泼一点了。

2.6 制备陶瓷颜料的几种新工艺

2.6.1 化学共沉淀法

化学共沉淀法制备陶瓷颜料采用可溶性金属盐类和氢氧化物作用生成沉淀的水合络合物或形成复杂的多核络合物，然后将沉淀物进行焙烧得到结晶产物。发色能力强，着色稳定是这种制备颜料的方法所具备的优点，它还能扩大颜料的色调，制备一些新型颜料，并且与传统方法比较，工艺容易控制，又可达到节电、节约燃料效果，所以是一种较好的制备方法。

2.6.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是指金属有机化合物或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经热处理最终得到无机陶瓷颜料的方法。用这种方法所制备的陶瓷颜料粉体都有均匀性好、合成温度低等特点，而且很容易在制备过程中控制粉末颗粒尺寸，这样就可以制得有很不错作色能力和稳定性的颜料。俞康泰等人采用溶胶凝胶合成出了锗黄、钹紫等包裹颜料，与固相合成法相比，其成色更好、粒度分布更窄。黄剑峰等^[3]人以硅酸钠、氧化铁为主要原料，采用溶胶凝胶法制备出 SiO_2 包裹 Fe_2O_3 的硅铁红颜料，颜料的包裹率和明度值均有显著的提高。A .Garcia 等人比较了溶胶凝胶法和微乳液法制备的赤铁矿包裹颜料，结果发现用溶胶凝胶法制备反应比较完全，当我们不添加氟化物时，红色呈色就非常好了，但是在高温 1000°C 有卤化物时，红色反而不会出现。用溶胶凝胶制备陶瓷颜料是一个广阔的研究领域，它在控制颜料的纯度、化学均匀性方面具有很大的潜力。

2.6.3 水热法

水热法也是一种合成颜料的很好方法。它是利用水作为活媒体并在高温、高压下制备、研究材料的一种方法。水热合成法中的前驱体我们一般使用氧化物或氢氧化物，在高压釜内加热过程中溶解度与温度成正比，最终溶液达到饱和状态，冷却时逐步形成更稳定的新相。

2.6.4 微乳液法

微乳液法一般采用在非机型溶液中添加少量的表面活性剂后用超声分散形成包含有可溶性前驱体的微乳液。同理我们也可以获得液滴中包含碱性物质的微乳液，碱性物质一般拿来作为沉淀剂。通过超声波震荡这两种微乳液就可以获得所需产品的微乳液。该微乳液还要经过破乳、干燥、煅烧等操作以得到所需的颜料。此方法作为一种新兴的制备方法，很大程度上简化了制备工艺，很好地避免

了其他方法在制备过程中可能引起的纳米粒子不稳定(团聚、氧化等)。利用该技术,可以获得性能优异的颜料纳米颗粒。A.Garcia 等已经用微乳液制得了赤铁矿的包裹颜料,并就表面活性剂、矿化剂、沉淀剂种类及用量对颜料合成的影响作了研究。结果显示,表面活性剂、矿化剂、沉淀剂对赤铁矿的活性和呈色影响很大,用表面活性剂烷基苯偶酰二甲基氯化铵并且加入矿化剂是最有利于产生锆英石的方案,实验所得到的样品呈现淡淡的红色,使用氨水作沉淀剂时所得前驱体呈无定形,这种粉体具有非常高的活性,煅烧所得颜料中赤铁矿被有效包裹,把它加入到基釉中使用其呈红色,为了更有利于赤铁矿的包裹以及红色的呈现需要加入 NaF。陈静等^[4]人采用微乳液的方法合成了尖晶石型 CoAl_2O_4 珠光颜料,钴蓝颗粒的粒径为 10-30nm,呈球形,均匀、致密地包裹在云母基表面,其包裹率达 99%,并且发现微乳液的 pH 值、 Co^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比、Co 的包覆率等对颜料颜色都有影响。

2.6.5 自蔓延合成法

自蔓延高温合成(SHS)技术是利用原料本身化学反应放出的热量来合成材料的。SHS 与常规工艺方法相比^[5],最大优点是反应速度快,合成时间短,节约能源,现已成为材料科学与工程领域重要研究方向之一。自蔓延合技术在慢慢的走向稳定,人们也逐渐认识到这种技术,随之又出现了低温自蔓延(LCS)。S.T.Arana 等人对 LCS 合成的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-d}$ 红色陶瓷颜料进行了研究,通过控制醋酸胺燃料的燃烧速率,得到粒径为 7-12nm 的微颗粒颜料,这个工艺消除了矿化剂的使用,更重要的是 Pr^{+4} 置换 Ce^{+4} 的时候时,没有出现分相。朱振峰等^[6]人利用 LCS 的方法在 250℃引燃合成了具有纳米晶粒 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ 红色稀土颜料,并发现晶粒生长不完全,经过 1100℃热处理后,颜色明显改善。

2.6.6 超声-共沉淀新技术

最近几年里,超声波技术在材料制备的过程中作用越来越大,借助超声在溶液中产生的“空化效应”拥有的瞬间高温高压特性,能合成粒径均匀、粒度小、无团聚的纳米陶瓷粉体。我们把超声波技术和共沉淀技术相结合就得到了超声-共沉淀技术,用这种新技术制备粉体,可以更好的改善所制备粉体的性能。曹丽云等人采用超声-沉淀技术制备的硅铁红颜料,与传统固相法相比,颜料的包裹率和明度值都有明显的提高。黄剑锋等人采用该技术制备了 CoO-ZnO-SiO_2 无机颜料,制备出的颜料颗粒细小,为球型。通过实验证明,该方法制备 CoO-ZnO-SiO_2 颜料呈色稳定、色饱和度高。

2.6.7 自蔓延燃烧新技术

我们把利用原料本身燃烧放热达到合成反应所需的温度,这样就迅速地合成氧化物粉体的这种技术称之为自蔓延燃烧技术。氧化物在不同条件下溶解度的不同时水热法制备粉体的主要驱动力,这种方法所制备的粉体结晶度非常高,缺陷密度比较低。我们把自蔓延燃烧技术结合水热技术,这样就把燃烧合成的优点与水热处理的优点叠加到这种综合技术。自蔓延燃烧技术瞬间反应生成纳米晶粒,水热条件下可以控制晶粒的完整发育,最后我们就综合合成了颗粒非常细小而且均匀,分散性良好的完美纳米微粒。用这种方法合成的产物粒度非常细而且非常均匀,晶粒也发育完全,没有晶粒团在一起的现象。我们把自蔓延燃烧合成出来的纳米晶粒进行水浴加热处理,这样它的颜色就会变得更鲜艳,相对之前来说有明显的改善。粉体粒会随着 PH 的增大而发育的更加完整, L、a、C 的数值与 PH 值成正比例的增大,但在后期随着水热处理的时间延长,a 值和 C 值增加,L 的数值反而减小。

2.7 选题来源,选题目的和意义

硅酸锆包裹硫化铈大红色料是可以在高温条件下使用的大红陶瓷颜料,如今日用陶瓷产品已经走进了千家万户,需求量非常之大,所以其前景广阔。各种颜料的制备方法都有缺点,都存在着成本很贵,产品质量又不行的问题。特别是硅酸锆包裹硫化铈的大红色料的制备,不但质量良莠不齐,产率也低,成本还非常高。所以生产厂家一直为可以找到一种能耗低,成本低的生产方案伤脑筋。为了解决这个难题,我们提出了溶胶凝胶法来合成硅酸锆包裹硫化铈的大红色料。

合成硅酸锆包裹硫化铈大红颜料的方法很多,主要用的是溶液沉淀法、固体粉料烧结合成法、双包法,溶胶凝胶法等。其中 溶液沉淀法虽然包裹率达到 8%-10%,着色能力不错,但这种方法生产周期较长,需要经过至少 3 次的干燥才能制备前驱体,而且反应温度高达 1200°C - 1300°C ,反应条件控制要相当严格;固体粉料烧结合成法虽然设备比较简单、容易操作、成本较低等特点,但是这种方法由于所用的固体粒子不可能很细,尽量在烧结后能形成 ZrSiO_4 和 Ce_2S_3 ,虽然在一般情况下被 ZrSiO_4 包裹的 Ce_2S_3 只占 1%-2%。因此按照此方法合成的色料着色能力很弱。双包法合成的色料着色能力很强,但是此方法也存在设备复杂、不易操作、原料价格昂贵、生产周期长等缺点,这些都不利于工业化生产。因此我们得研制一种工艺流程简单、成本低、能耗低的制备方案。

我们通过对这种方法的研究,发现了硅酸锆的合成是问题的关键所在。 ZrO_2 和 SiO_2 作为生成硅酸锆的基础原料,它们的粒径越小的话接触就越充分,硅酸锆的生成就会变得容易的多。同时合成硅酸锆的温度也会变低。我们就想能不能把氧氯化锆和水玻璃混合在一起做成溶胶再经过充分的混合。经过试验证明,是

完全可以这样做的，由此可见这种新型的合成方法——溶胶凝胶法是完全可以达到试验的目的。这种方法之所以能成功是利用了氯氧锆溶液和水玻璃的混合液在 PH 为 6 左右时会形成溶胶后再与硫化铈悬浊液充分的混合，等混合充分以后调节 PH 值在 7.5 左右，使 $Zr(OH)_4$ 和 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 缓慢析出， $Zr(OH)_4$ 和 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 与 Ce_2S_3 之间充分接触，该反应反应时间所需的能量较少，所以硅酸锆的合成温度降低，最后通过煅烧所生成的沉淀前躯体即可得到硅酸锆包裹的大红颜料。

2.8 硫化铈的性质与制备方法

硫化铈一般在自然界呈现 4 种形态：三硫化二铈（ Ce_2S_3 ）、单硫化铈（ CeS ）、四硫化三铈（ Ce_3S_4 ）和二硫化铈（ CeS_2 ）。在这四种不同形态的硫化铈中，研究及使用较多的是 Ce_2S_3 和 CeS 。硫化铈的一般物理化学特性见表：

表 2.4 硫化铈的一般物理化学性质

Table 2.4 cerium sulphide general physical and chemical properties

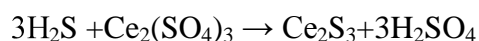
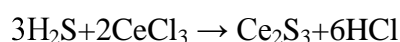
名 称	分子式	熔点（℃）	晶体结构	密度	颜 色
单硫化铈	CeS	2450 ± 100	单斜	5.93	黄
单硫化铈	Ce_2S_3	1890 ± 50	立方	5.02	红
四硫化三铈	Ce_3S_4	2050 ± 75	立方	5.03	黑

Ce_2S_3 很容易溶解于酸并且同时释放出硫化氢，但不溶解与水和强碱溶液，它在惰性气体和还原性气氛中的化学稳定性可达 1500°C ，在氧化气氛中可达 350°C ， Ce_2S_3 材料具有高熔点高电阻的特性，是制备其它类型铈的硫化物的重要原料。近年来，因为它的颜色是红色且很鲜艳，就被拿来作为一种无毒的红色颜料应用于塑料陶瓷等领域，用以代替现在通常所使用的硫化镉基有毒颜料。它成就了红色塑料、陶瓷制品生产者的追求，成为最环保无毒的红色色料。

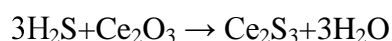
Ce_2S_3 的制备方法：

到目前为止，文献报道的 Ce_2S_3 的制备方法主要是采用硫化氢或二硫化碳气体与铈的化合物反应来制取。如：

（1）用干燥的 H_2S 通入无水的稀土卤化物或硫酸盐中，加热至 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，即可制得。



（2）在 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ ，将干燥的 H_2S 通入盛于石墨舟内的稀土氧化物中制得。



这两种方法的主要缺点：

（1） H_2S 及 CS_2 为有害气体，对环境污染大，必须考虑回收。

（2）产品纯度较低，产品中含有 Ce_2O_2 。

3 实验内容

3.1 实验设计

本文采用溶胶-凝胶法制备硅酸锆包裹硫化铈颜料。研究不同的烧结温度，矿化剂和烧结气氛对样品品质的影响，分析其机理，为制取优良的陶瓷颜料找到实验基础和理论依据。

3.2 实验原料

在实验过程中，主要原料如表 3.1 所示：

表 3.1 主要原料表

Table 3.1 the main material list

化学名	化学式	纯度	备注
硫化铈	Ce_2S_3	分析纯	红色
硝酸锆	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	分析纯	白色
氟化锂	LiF	分析纯	白色
氟化钠	NaF	分析纯	白色
盐酸	HCl	分析纯	0.25mol/ml
炭粉	C	工业纯	黑色
氨水	NH_3OH	分析纯	无色液体
氧氯化锆	ZrOCl_2	化学纯	白色
水玻璃	Na_2SiO_3	化学纯	1.327g/ml

3.3 主要仪器

主要仪器有：

表 3.2 主要仪器表

Table 3.2 the main equipment table

名称	型号	产地
电子天平	FC204 型	上海精科天平
箱式电阻炉	8X-8-13 型	沪粤科学仪器厂
电热鼓风干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
数显恒温磁力搅拌器	8X-8-13 型	沪粤科学仪器厂
烧杯	250ml	—
量筒	25ml	—
研钵	—	—

筛	200 目	—
容量瓶	250ml	—

3.4 硅酸锆包裹硫化铈色料的合成

以工业硝酸锆，硫化铈，水玻璃，硫化钠为原料，采用溶胶凝胶法制备出硅酸锆包裹的大红色料。

3.4.1 Ce_2S_3 悬浊液的制备

将 2.0g Ce_2S_3 粉料加入 100ml 蒸馏水中，放在搅拌机上充分搅拌。得到红色的悬浊液。

3.4.2 ZrSiO_4 粉体的制备

取 10g 硝酸锆溶于 10ml 的蒸馏水充分搅拌至硝酸锆完全溶解，快速加入氨水使混合液的 PH 值迅速升到 8 以上，另取一烧杯用量筒取 5ml 水玻璃溶液加 10ml 蒸馏水稀释后置于烧杯中，两种溶液混合搅拌充分得到黄绿色溶液，把混合液置于搅拌机上面边搅拌边慢慢滴加稀盐酸溶液至溶液全部形成淡黄色胶体。把胶体放在烘干箱里面烘干后，放在烤箱烧至 1000°C 保温 2h。

3.4.3 工艺流程

- (1)用电子天平称取 0.500 克分散剂和 10.000 克硫化铈放入 250ml 编号为 1 号的烧杯中,往其中加入 30ml 蒸馏水，充分搅拌得到悬浊液。
- (2)量取 5ml 浓氨水放入编号为 2 的 10ml 量筒中，一次性倒入 1 号烧杯，使得 1 号烧杯中的混合液呈碱性
- (3)1 小时后，量取 20ml 水玻璃将其倒入编号为 3 的烧杯，往其中加入 10ml 蒸馏水。搅拌均匀后待用。。
- (4)另取一编号为 4 烧杯称取 10.000g 硝酸锆完全溶解于 10ml 蒸馏水中，在量取 3-5ml 的浓氨水一次性加入 4 号烧杯。使得 4 号烧杯中的 PH 升至 8 以上
- (5)把 3 号烧杯中的水玻璃溶液倒入 4 号烧杯搅拌均匀 20min。
- (6)将 1 号烧杯放置于搅拌器上，室温搅拌 2h 后倒入 4 号烧杯继续搅拌。
- (7)向 4 号烧杯放在搅拌机上，再向 4 号烧杯缓慢滴加稀盐酸至胶体完全生成。
- (8)将样品放入烘箱中， 90°C 下干燥 12 小时。
- (9)从烧杯中用小勺子刮下样品，置于小坩埚中，将小坩埚置于大坩埚中，中间加炭粉，再加入 NaF 矿化剂缝隙处用耐 1000°C 以上高温的粘土封紧。
- (10)将坩埚置于窑炉中，温度制度为室温开始，升温速度 10°C 每分钟，达到锻烧温度后保温 2 小时。

(11)选取最优的样品研磨成粉状，通过 200 目的筛，就可送去进行对比分析，电镜扫描检验，XRD 分析。

3.5 测试与表征

3.5.1 样品颜色的直观分析

通过高像素相机对样品进行拍摄，观察颜色并记录。

3.5.2 物相组成分析

目前，相组成分析的方法主要是 X 射线粉末衍射(XRD)分析。本研究采用德国 Bruker 公司的 D8Advance 型 X 射线衍射仪对物相进行分析，选用 $\text{Cu-K}\alpha$ ， $\lambda=1.5406\text{\AA}$ 。

3.5.3 显微结构分析

样品的微观结构可以通过扫描电镜 SEM 来观察，试验选用日本 JEOL 的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM)，放大倍数小的显微结构 SEM 照片可以分析样品整体烧结情况，观察是否有气孔等；放大倍数相对比较高的显微结构 SEM 照片可以用来观察样品的晶粒形状、尺寸以及晶相的分布情况等。

4 结果分析与讨论

4.1 确定最优温度



900℃烧成



1000℃烧成



1050℃烧成

根据实验得知，在 1000℃条件下烧制的硅酸锆粉体是最佳的。
结果分析：根据实验制得样品可得知当温度在 900℃时，硅酸锆粉体的粒径较大，有结块现象，颜色偏暗，说明还没达到它的最佳烧成温度。而在 1050℃条件下烧制的硅酸锆粉体有点过烧。



900℃条件下烧成的硅酸锆包裹硫化铈色料样品



1000℃条件下烧成的硅酸锆包裹硫化铈色料样品



1100℃条件下烧成的硅酸锆包裹硫化铈色料

结论：1100℃条件硅酸锆包裹硫化铈色料更趋近于红色。

结果分析：从实验样品外观可知，不添加任何添加剂烧成的样品颜色不够红，而且需要烧成的温度很高，这样硫化铈色基很容易严重挥发分解或氧化。



4.2 确定最优矿化剂

加稀土助剂、加 LiF 矿化剂所烧成的硅酸锆包裹硫化铈色料样品

加稀土助剂、加 NaF 矿化剂的硅酸锆包裹硫化铈色料

结论：通过观察样品颜色，900℃煅烧下添加 NaF 作为矿化剂的少成品更加接近红色，所以在矿化剂种类选择处时，900℃还原气氛使用 NaF 作为矿化剂最适宜。

结果分析：不添加矿化剂和助剂烧制成的硅酸锆包裹硫化铈色料样品明显比没有添加了助剂和矿化剂的样品的颜色鲜艳。矿化剂可以促进色料合成的固相反应效果，而助剂可以降低反应的活化能，降低硅酸锆的合成温度。稀土助剂与矿化剂起协同作用，共同降低了硅酸锆的合成温度。

4.3 包裹前后对比

包裹前

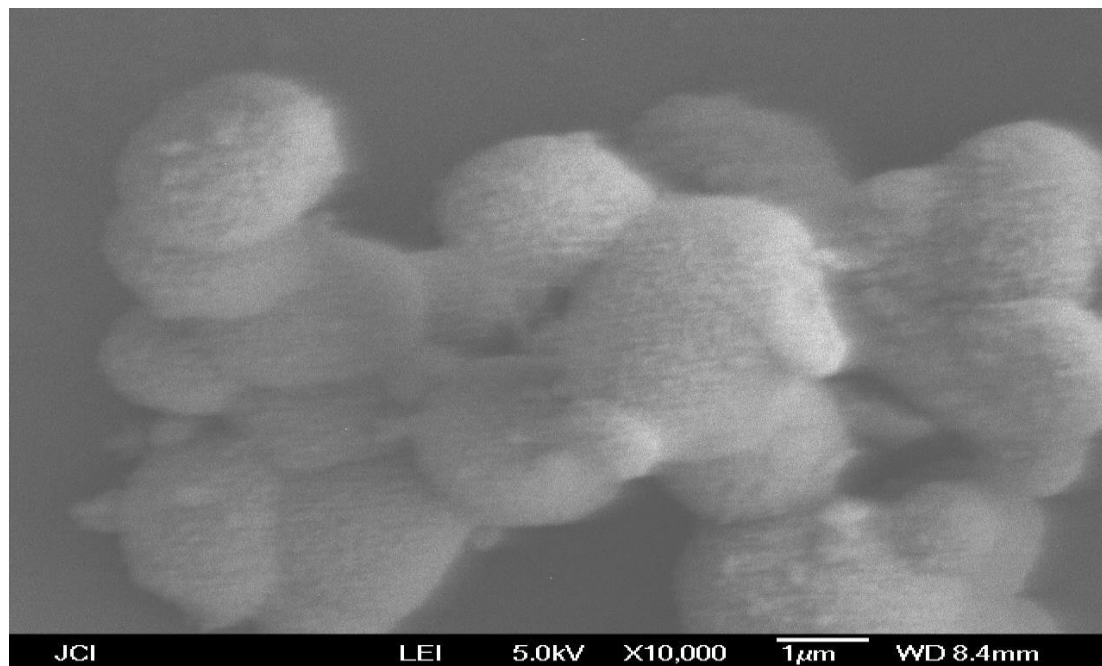


图 4.9, 硫化铈（三硫化二铈）扫描电镜照片 1

Figure 4.9, vulcanization cerium sem photo 1

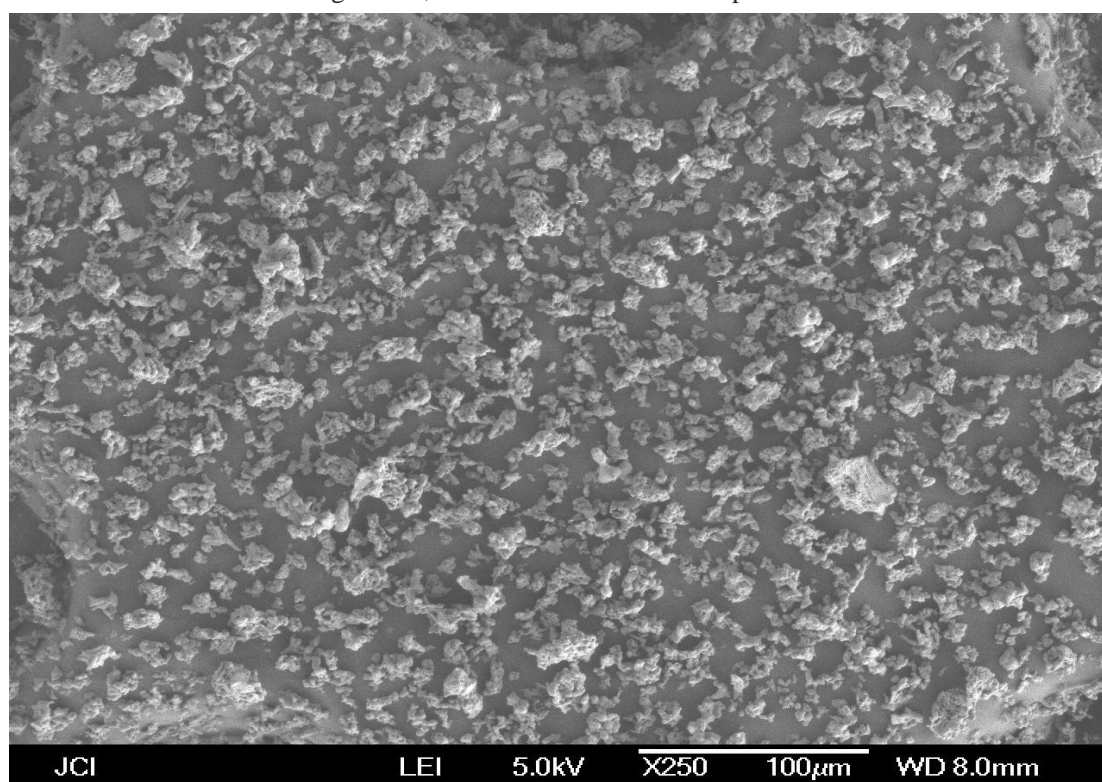


图 4.10, 硫化铈（三硫化二铈）电镜照片 2

Figure 4.10, vulcanization cerium sem photo 2

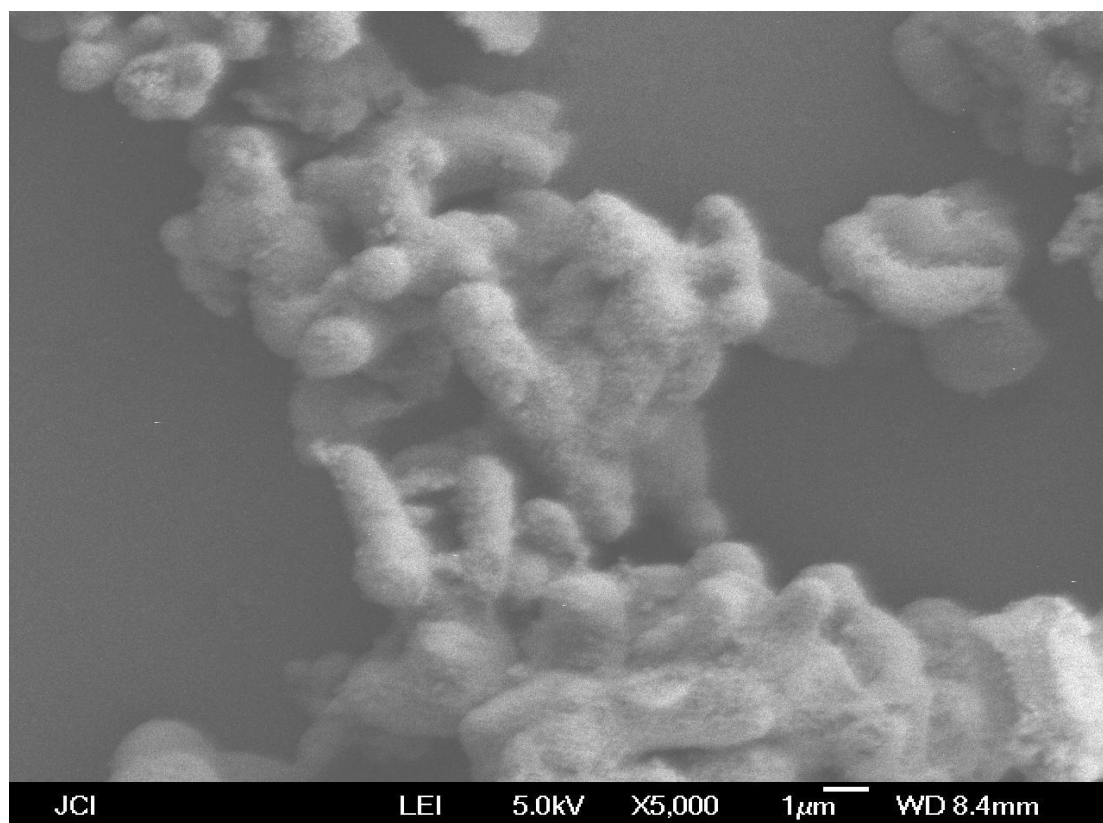


图 4.11, 硫化铈（三硫化二铈）扫描电镜照片 3

Figure 4.11, vulcanization 3 cerium scanning electron microscopy (sem) photographs

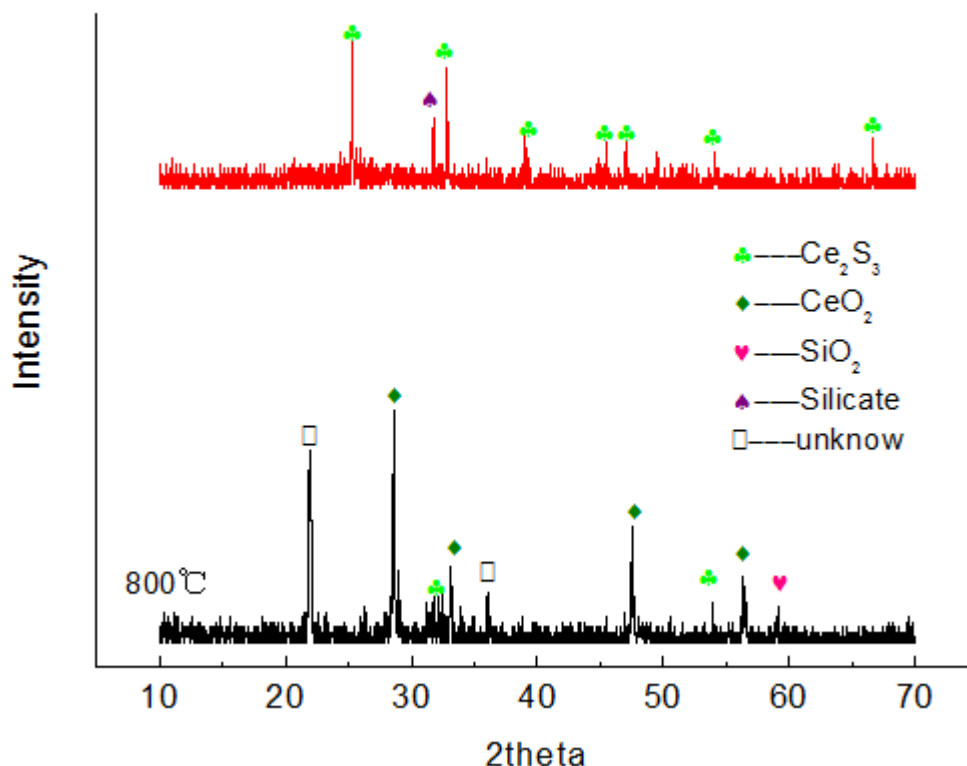


图 4.12, 包裹前后 XRD 对比图

Figure 4.12, XRD contrast before and after the package diagram

图解：梅花为硫化铈，方块为氧化铈，红桃为二氧化硅，黑桃为硅酸盐，白色为杂质
红色曲线为煅烧前，黑色曲线为煅烧后。

分析：煅烧前的硫化铈被包裹在硅酸盐之中，煅烧之后大部分硫化铈被煅烧成氧化铈，只有一小部分硫化铈被硅酸铈保护而留下来。这可能是由于包裹物数量太少或包裹不充分而导致。虽然需要改进，但从残留下来的硫化铈可以说明，硅酸铈包裹硫化铈是可以成功的。虽然结果硫化铈有大半部分被氧化，但是也有部分硫化铈没被氧化，证明使用溶胶沉淀法制备硅酸铈包裹硫化铈是可行的。

5 实验结论

5.1 实验结论

(1)用溶胶凝胶法可以在较低的温条件下合成具有耐高温性质的硅酸锆包裹硫化铈色料

(2)添加矿化剂 NaF 可以使得低温合成硅酸锆包裹硫化铈的颜色更鲜艳,效果更好。

(3)稀土助剂与矿化剂起协同作用,共同降低了硅酸锆的合成温度。

(4)当锆与硅的原子比例为 1:1 时、制备硅酸锆胶体的 PH 值为 6 左右、烧成温度为 900℃到 1100℃时,这样的制备条件是最佳的。

6 经济分析

6.1 单位样品的原材料成品核算

表 6.1 原料的参考价格

Table 6.1 the raw material of reference price

名称	价格	数量	金额
Ce2S3	600 元/kg	1.800g	1.080 元
水玻璃	4 元/300ml	20ml	0.26 元
氯氧化锆	40 元/kg	10.00g	0.400 元
NaF	5.5 元/kg	0.3047g	0.0017 元

上述原料可生产 6.1425g 颜料

1kg 产品成本=(1.080+0.26+0.400+0.0017)/0.0061425g=283.55 元

所以每生产 1000g 产品的原料价格为 283.55 元

6.2 能耗水电设备折旧

据包裹色料生产实际情况，能耗成品约占了生产成本的 15%左右，所以每生产 1000g 的产品，能耗品均为 37.7115 元，根据包裹色料生产实际情况，每生产 1000g 的产品，水电设备折旧成本为 1.8 元。

6.3 税收与利润

根据包裹色料生产实际情况，每生产 1000g 的产品，平均税收为 22 元，根据包裹色料生产实际情况每生产 1000g 的产品人力成本平均为 0.8 元，所以，每生产 1000g 的产品，平均总成本为 313.7215 元。结论，每 1000g 的产品售价为 400 元，每 1000g 产品的利润为 86.2785 元。

7 致谢

本论文是在导师喻佑华教授的精心指导下完成的。喻老师严谨求实的治学态度，丰富的科研经验，敏锐的思维和积极进取的创新精神使我受益匪浅。在毕业设计期间，我在学业方面取得的每一点进步，无不体现着喻老师的大量心血。在此论文完成之际，谨向尊敬的导师喻佑华教授致以深深的敬意和衷心的感谢，并祝福他永远身体健康、万事如意。

感谢吴学长，游学姐在实验方面给予的帮助，感谢在大学期间帮助过我的所有同学们。

感谢学校提供了这么好的一个平台，可以让我独立的去思考、参与并完成这个实验。在做实验的这个学期里可以让我充分的发挥自己的动手操作能力，可以让我更加独立的思考一些事物的变化并做出他们的规律，对所学知识有一个高度的概括和实践，对马上面临就业的我们无疑是个很好的帮助。

我将永远记住所有关心、帮助及鼓励我的家人、老师、同学和朋友们！我相信未来的生活有你们的相信、有你们的陪伴会更加美好。

8 参考文献

- [1] 田高, 俞康泰. 包裹色料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003.
- [2] 江东. 二氧化硅稀土发光材料的制备及性能研究[J]. 2009.
- [3] 赵彦钊, 张波, 朱振峰. 合成无机颜料的新技术自蔓延高温合成[J]. 2005, 3.
- [4] 孙蓓, 高雅春. 红色陶瓷颜料研究的现状和展望[J]. 2005, 6.
- [5] 俞康泰, 洪小林, 高升洲. 化学共沉淀法制备铬锡红色料的研究[J]. 1998, 12.
- [6] 黄丽群. 化学共沉淀法制备陶瓷色料研究进展[J]. 2011. 4
- [7] 曹小安, 王春林. 耐高温深棕色稀土陶瓷颜料的制备和表征[J]. 1998. 4
- [8] 苏方宁, 于长风, 朱小平, 邓再德. 溶胶 - 凝胶法制备锆铁红色料[J]. 2005. 12
- [9] 玉张军. 溶胶-凝胶技术及其在陶瓷颜料制备中的应用[J].
- [10] 俞康泰, 王永刚. 溶胶凝胶法合成锆、钕硅酸锆色料的研究[J]. 2000 . 3
- [11] 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[J]. 2003. 12
- [12] 王淑梅, 周竹发. 陶瓷颜料的发展及其研究途径 [J]. 1989 .
- [13] 任强, 何选盟. 陶瓷颜料研究进展与发展方向[J]. 2006. 3.
- [14] 朱振峰, 余唯杰, 李晖, 朱敏, 马建中. 微乳液法制备包裹型锆铁红陶瓷颜料[J]. 2006 . 11.
- [15] 黄剑锋, 曹丽云, 熊信柏, 李爱兰. 稀土棕红色陶瓷颜料的制备[J]. 2003. 1.
- [16] 林河成. 氧化铈产品的生产、应用及市场[J]. 2001. 12.
- [17] 吕飞, 张庆红, 王野, 万惠霖. 应用微乳法制备二氧化硅包裹钡纳米粒子[J]. 2004.
- [18] 刘延祥, 李玉书, 刘星, 李英. 棕红色颜料的制备及形成机理的研究[J]. 2003. 4.
- [19] 陈玉凤, 林宝启. 桃红色稀土陶瓷颜料的研制[J]. 2000.
- [20] Highlights from Recent Literature , Gold Bulletin 2002
- [21] 刘属兴, 孙再清. 陶瓷色料生产及应用[M]. 化学工业出版社. 2007. 3.
- [22] 邓建成, 罗先平, 夏殊. 间接沉淀煅烧法制备镉红的研究[J].
- [23] 周杨帆, 邓建成. 溶胶共沉淀法合成硅酸锆包裹硫硒化镉大红颜料[J]. 2011. 3.
- [24] 孙蓓, 高雅春. 红色陶瓷颜料研究的现状和展望[J]. 2005 . 6