

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

CoO-SiO₂新型紫色料的溶胶-凝胶法制备研究

Study on the Preparation of New purple Pigments based CoO-SiO₂ by
Sol-Gel Method

学 号： 201030451317

姓 名： 宗靖

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 陈云霞老师

完成日期： 2014. 5. 26

摘 要

CoO-SiO₂ 系颜料丰富了传统尖晶石型 CoO-Al₂O₃ 系钴蓝颜料的色彩, 本文以六水氯化钴和正硅酸乙酯为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 Co₂SiO₄ 橄榄石结构紫色颜料。研究了钴硅摩尔比、pH 值、矿化剂、煅烧温度、保温时间及 Zn²⁺ 离子掺杂对色料晶相和呈色的影响。通过 x 射线分析技术(XRD)、色度测试对颜料进行了表征与分析。研究结果表明: 橄榄石相 Co₂SiO₄ 晶体的合成温度为 1000℃, 此时, 石英晶体含量很少, SiO₂ 主要以无定型形式存在, 随着煅烧温度的升高至 1300℃, Co₂SiO₄ 晶体进一步长大, 色料仍然呈现紫色, 且温度越高, 色料越紫, 且保温时间的延长, 色料的呈色也越深, 同时, 无定型 SiO₂ 晶化形成了大量的石英晶体。随着溶胶的钴硅摩尔比逐渐增大, 色料色度由浅灰色逐渐转变为深紫色, 溶胶的 pH 值影响溶胶的凝胶化速度, pH 值越大, 凝胶越快, 且钴硅比越大的溶胶, 凝胶速度也越快。且 pH 值小时, 合成色料紫色偏蓝色调, 随着 pH 值增大, 合成色料紫色偏红色调。添加矿化剂有利于促进较低温度下 Co₂SiO₄ 和石英晶体的形成。此外, 尽管 Zn²⁺ 的四配位能力更强, 但是掺杂少量的乙酸锌并不会显著改变色料的色调。

关键字: Co₂SiO₄ 橄榄石 溶胶-凝胶法 色度

Abstract

CoO-SiO₂ series pigments enriches the traditional spinel CoO-department of Al₂O₃ cobalt blue pigment color,in this paper,cobaltous chloride 6-hydrate and ethyl silicate as the main raw materialm,by using sol-gel method the purple pigment Co₂SiO₄ olivine structure.Study the Co/Si mole ratio,pH value,mineralizer,calcination temperature,holding time and Zn²⁺ ion doping on the pigment crystal phase and the influence of color.Through x ray analysis (XRD),chroma test paint for the characterization and analysis.The research results show that the olivine phase Co₂SiO₄ crystal synthesis temperature is 1000°C,at this point,the quartz crystal,and SiO₂ mainly exist in the amorphous form,with the increase of calcination temperature to 1300 °C,Co₂SiO₄ crystals grew up further,purple pigment is still present,and the higher the temperature, the purple color and the extension of heat preservation time,pigment color is deeper,at the same time,the amorphous SiO₂ crystallization formed a large number of quartz crystal.As silicon sol of cobalt mole ratio increases gradually,the pigment color from light grey turns to deep purple, the pH value of the sol effects the gelation rate, the greater the pH value,the faster speed of the gel,and the Co/Si molar ratio sol greater,the speed of the gel faster.As pH value turns less,synthetic pigment of purple within blue stone,with the pH value increases,synthetic pigment of purple within

red tone. Adding mineralizer promote Co_2SiO_4 under low temperature and the formation of quartz crystal. In addition, although the four stronger coordination ability of Zn^{2+} , but doped with a small amount of zinc acetate does not significantly change the pigment's tonal.

Key words: Co_2SiO_4 olivine sol-gel method Chroma

目 录

摘 要	I
Abstract	II
1 前 言	- 1 -
2 文献综述	错误!未定义书签。
3 实验部分	- 10 -
3.1 仪器与药品	- 10 -
3.2 实验工艺流程	- 10 -
3.3 实验过程与分析	- 11 -
3.4 测试与表征	- 14 -
3.4.1 XRD 表征原理及方式	- 14 -
3.4.2 色度计表征原理及方式	- 15 -
4 实验结果与讨论	- 16 -
4.1 不同条件所得样品的外观图片以及色度值	- 16 -
4.2 钴硅比对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 18 -
4.3 pH 值对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 19 -
4.4 矿化剂对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 23 -
4.5 煅烧温度对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 25 -
4.6 保温时间对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 26 -
4.7 掺杂乙酸锌对 CoO-SiO ₂ 颜料的影响	- 27 -
5 结 论	- 29 -
6 经济分析	- 30 -
6.1 单位样品的原料成本核算	- 30 -
6.2 能耗、水电设备折旧	- 30 -
6.3 税收与亏损	- 30 -
致谢	- 31 -
参考文献	- 32 -

1 前言

经查阅资料得知，传统钴蓝都是用干法制备，主要有碳酸盐法、硫酸盐法和氧化钴法。由于是高温反应不仅耗能大，而且制得的产物粒径大、分布宽，某些组分利于挥发或者偏析。钴原料的价格昂贵，本实验最大的亮点在于用溶胶凝胶法合成 CoO-SiO_2 系钴颜料，大大的减少了颜料的浪费，提高了颜料的利用率。

钴蓝颜料是一种性能优异、应用前景广阔的蓝色颜料，它具有鲜明的色泽，极优良的耐候性，耐酸碱性，能耐受各种溶剂，耐热可达 1200°C 这是一般颜料所不能及的。具有极好的遮盖力、较强的着色力和分散性；优异的户外耐光性、耐候性、耐高温性；良好的耐酸、耐碱、耐各种溶剂及化学腐蚀性；并且具有无渗性，无迁移性；且与大多数热塑性、热固性塑料具有良好相容性；还具有反红外功能，广泛应用于卷钢涂料、工程塑料、防伪涂料及屋顶隔热涂料中。

尖晶石型铝酸钴 (CoAl_2O_4) 是陶瓷蓝色料的主体，化学通式为 AB_2O_4 或 $\text{A}^{2+}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 尖晶石型的无机颜料有很高的耐热性和优良的化学稳定性、对气氛敏感性小，可用作陶瓷颜料、色料、色母粒颜料等。习惯上将 $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石作为主晶相的色料统称为钴蓝。

钴蓝又称变色蓝，正 2 价钴离子在四配位和六配位的时候颜色完全不同。四配位呈钴蓝色，六配位呈紫红色。用溶胶-凝胶法制得的样品多为紫红色，2 价钴离子稳定状态为六配位。

本实验主要探究了钴硅摩尔比、pH 值、矿化剂加入量、煅烧温度、保温时间对 CoO-SiO_2 系颜料的影响，结果显示对其发色均有影响，探究出了这种方法制得较好颜色的合成条件。XRD 检测分析出多数为无定晶相，有的晶相中有少量的 Co_2SiO_4 橄榄石，大多样品主晶相为 SiO_2 。该系色料的发展空间很大，还有待进一步研究。

2 文献综述

1.1 颜料概述

颜料（Pigment）就是能使物体染上颜色的物质。颜料有可溶性的和不可溶性的，有无机的和有机的区别。有机颜料一般取自植物和海洋动物，如茜蓝、藤黄和古罗马从贝类中提炼的紫色。无机颜料一般是矿物性物质，人类很早就知道使用无机颜料，利用有色的土和矿石，在岩壁上作画和涂抹身体。

颜料用来着色的粉末状物质，是一种有色的细颗粒粉状物质，在水、油脂、树脂、有机溶剂等介质中不溶解，但能均匀地在这些介质中分散并能使介质着色而又具有一定的遮盖力。它具有着色力、遮盖力，对光相对稳定，常用于配制油墨、涂料、以及着色橡胶和塑料，因此又可称是着色剂。

颜料从化学组成来分，可分为无机颜料和有机颜料两大类，就其来源又可分为天然颜料和合成颜料。天然颜料以矿物为来源，如：红土、朱砂、雄黄、孔雀绿以及重质碳酸钙、硅灰石、重晶石粉、云母粉、滑石粉、高岭土等等。以生物为来源的，如来自动物的：胭脂虫红、天然鱼鳞粉等；来自植物的有：茜素红、靛青、藤黄等。合成颜料通过人工合成，如锌钡白、钛白、铅铬黄、铁蓝等无机颜料，以及大红粉、酞菁蓝、喹吖啶酮等有机颜料。以颜料的功能来分类的如磁性颜料、防锈颜料、导电颜料发光颜料、珠光颜料等。以颜色分类，则是方便而使用的方法，如此颜料可分为白色、黄色、红色、绿色、蓝色、紫色、棕色、黑色，而不顾其来源或化学组成。

颜料可根据所含化合物的类别来分类：无机颜料可细分为氧化物、硫酸盐、铬酸盐、硼酸盐、钼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、钒酸盐、铁氰酸盐、氢氧化物、硫化物、金属等；有机颜料可按化合物的化学结构分为偶氮颜料、酞菁颜料、蒽醌、蒽族、喹吖啶酮、二恶嗪等多环颜料、芳甲烷系颜料等。

从生产制造角度来分类又可分为钛系颜料、铁系颜料、铬系颜料、铅系颜料、锌系颜料、金属颜料、有机合成颜料，这种分类方法有实用意义，往往一个系统就能代表一个颜料专业生产行业。

颜料是个心理物理量，它既与人的视觉特性有关，又与所观测的客观辐射有关。颜料的颜色是评定颜料产品质量的重要指标。颜料的颜色表达一般可分两类，一类是用颜料三个基本属性来表示，如将各种物体表色进行分类和标定的孟塞尔颜料系统，在这一系统中H表示色调，V表示明度，C表示彩度，写成HV/C；另一类是以两组基本视觉数据为基础，建立的一套颜料表示、测量和计算方法即CIE标准色度学系统。

主要应用于油墨、涂料、印染、造纸、塑料制品、橡胶制品和陶瓷等行业，随着下游行业的快速发展，对颜料的需求也不断扩大，中国颜料行业的发展前景非常广阔。

1.2 蓝色颜料的发展状况

无机蓝色颜料先后出现了铜蓝、钴蓝、钒钼蓝等不同类型，可应用于装饰颜料。铜蓝^[1]最早出现在汉代，从汉代到明代产地都很多，在陶瓦和瓷器上也都有应用，尤其是一些伊斯兰教清真寺专用的瓦片。

钴蓝是在诸多蓝色颜料中应用最为广泛中的一种，在 1902 年德国著名陶瓷学家 H-A 塞格尔就对钴蓝色料进行了系统的研究。钴的化合物用于着色材料很早就出现于陶瓷制品中。钴化合物的颜色既鲜艳又稳定，早在我国古代陶瓷便应用广泛。钴蓝色料在我国唐朝开始应用于陶瓷，与此同时，波斯人从 9 世纪开始也一直使用钴进行装饰。15 世纪法国人开始将砷酸钴和氧化钴混合物用在玻璃上，用大青色钴和其他钴元素等配合物来制备蓝色料，同时钴被做成非常美丽的皇家蓝，而英国人则将钴蓝做出了深蓝色。因此，钴蓝一直都是重要的彩色无机颜料，深受人们的喜爱，其显著特点是具有很好的耐热性、耐候性、耐光性和抗化学腐蚀等优点，多应用于耐高温涂料、塑料、玻璃、陶瓷、搪瓷等的着色剂以及美术颜料等领域。在超耐久性方面（如超保光性、保色性和抗粉化性）使用这种高级颜料特别常见，国际上一些著名的装饰领域的公司^[2]，如德国的巴斯夫公司，美国 sheoherd 颜料公司、拜耳公司以及英国布莱斯颜料公司等，都把钴蓝色料当做是附加价值很高的无机颜料产品。高级钴蓝还应用于彩色电视机 CRT 显象管中荧光体的着色。

其它组成的蓝色颜料也在不断涌现。1949 年 5 月，美国学者 Ciarence A Seabiigh 申请了为锆英石晶体结构的蓝、绿色颜料专利，它主要由锆硅钒氧化物组成，它是将五价钒离子与锆英石发生固溶形成。此后，这种色料风靡全球，成为重要的锆系三原色颜料之一。

下面就目前几种蓝色颜料进行简要介绍：

1.2.1 铜蓝颜料

纯正的铜蓝釉色彩艳丽，像孔雀的羽毛一般美丽，故也有“孔雀蓝”的美名。但铜蓝釉对基础釉和气氛的要求比较高，要求釉中有较多的碱金属氧化物，如钾、锂等，较低的碱土金属氧化物，如钙、镁、钡等。铅的含量要低，否则釉色发绿；硼使色调变为蓝绿色，并要求氧化焰烧成，故现在已经很少用了。

1.2.2 V-ZrSiO₄ 蓝色颜料

1949 年 5 月，美国学者 Ciarence A Seabiight 申请了为结晶相组成的锆英石蓝、绿色料专利，该色料主要由锆硅钒氧化物形成，即是由五价钒离子转化成四价与锆英石中的锆离子发生固溶所形成。研究表明，锆钒蓝呈蓝色主要原因是 V^{4+} 进入 $ZrSiO_2$ 晶格生成蓝色 $V-ZrSiO_4$ 固熔体颜料，该颜料的合成是 ZrO_2 与 SiO_2 通过矿化剂 NaF 的作用形成锆英石，同时 V_2O_5 还原成 V_2O_4 进入锆英石 $ZrSiO_4$ 晶格，钒离子进入 $ZrSiO_4$ 生成蓝色固熔体 $V-ZrSiO_4$ ，V 为四价离子。在合成中，

低熔点的 NaF 首先与 V_2O_5 生成共熔物, 共熔物与 SiO_2 反应把 V^{5+} 离子还原成 V^{4+} 再与 SiO_2 和 ZrO_2 反应生成固熔有 4 价钒离子的硅酸锆固熔体。

钒离子由于电价的不同而呈现不同颜色, 例如硅酸钴结构中 V^{5+} 显示显黄色; 若晶格中 V^{4+} 离子则呈现蓝色; 含有 V^{3+} 显示绿色。由此看出若要获得高色度的蓝色调就是要抑制 $ZrSiO_4$ 晶格内 5 价与 3 价钒离子产生, 尽可能地使 V_2O_5 还原成 V_2O_4 。可明显看出氟离子在 V_2O_5 的还原中起着决定性作用。

1.2.3 钴蓝颜料的应用及种类

钴蓝颜料色调鲜艳、热稳定性优异、化学稳定性良好、耐候性强等优点, 虽然价格比其他无机颜料高, 但仍然应用广泛。钴蓝色料主要应用于陶瓷材料的装饰, 在陶瓷釉料、颜色玻璃和搪瓷之中经常采用钴蓝进行着色。作为传统材料, 对钴蓝的粒度要求不高, 颗粒粒度分布范围可以很宽。随着社会经济的发展, 钴蓝的应用领域得到拓展, 在高档涂料、静电复印、电子显像等领域也使用钴蓝颜料。但对钴蓝的纯度、颗粒特性、光学性能提出了更高的要求。钴蓝的种类可分以下几种类型:

(1) $CoO-Al_2O_3$ 系尖晶石型蓝色颜料

$CoO-Al_2O_3$ 系蓝色颜料是最古老、适用范围最广范的一类蓝色颜料。其晶体结构是尖晶石型结构的 $CoAl_2O_4$, 尖晶石族矿物的化学式通式为 AB_2O_4 或 $AO \cdot B_2O_3$, 通常 A 为 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等二价正离子, B 为 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 等三价正离子。尖晶石的晶格中氧原子(离子)之间形成一个最紧密堆积的立方结构, 该结构的阳离子堆积可形成两种空隙, 一种是四面体空隙, 另一种是八面体空隙; 二价离子于填充四面体空隙中, 而三价离子填充于八面体空隙中; 金属离子与氧离子之间通过离子键的键合来维系, 离子键的键力很强, 静电键强度相等, 各向受力均匀, 因此尖晶石相的结构较为牢固, 不易被破坏。具有尖晶石结构的材料可应用在介电材料、催化材料、磁性材料、敏感材料、耐火材料和颜料等诸多领域^[4]中。尖晶石型结构的无机颜料或耐火材料具有很高的耐热性和良好的化学稳定性, 该颜料可用作陶瓷颜料、色母粒、色浆颜料等, 钴蓝就是这样一种结构稳定蓝色颜料。 $CoO-Al_2O_3$ 类钴蓝是具有尖晶石结构的金属氧化物混相颜料, 它通过 CoO 与 Al_2O_3 之间固相反应生成尖晶石相铝酸钴($CoAl_2O_4$)。其优异的性能主要表现在高热稳定性(可达 $1200^\circ C$)和高化学稳定性, 还具有良好的耐酸碱性、耐候性, 能耐受各种溶剂腐蚀等性能, 在色相、透明度、饱和度、折射率等方面也都明显优于其它蓝色颜料, 且符合环保无毒要求。

(2) $CoO-SiO_2-ZnO$ 颜料

$CoO-SiO_2-ZnO$ 系钴蓝色料由于发色能力强、适用范围广、明度以及色饱和度高而深受使用者的青睐。 $Co-Si-Zn$ 系钴蓝颜料主要为硅锌矿结构, 六方晶系, 因而 Co^{2+} 离子半径与 Zn^{2+} 相近, 所以, Co^{2+} 容易置换 Zn^{2+} 形成硅酸钴($(CoZn)SiO_4$)

固溶体。该色料加入少量的硼酸作为矿化剂时,不但能降低烧成温度,还能促使颜色纯正并且发色深。其合成温度较低,在 1100-1200℃之间。

但 $\text{CoO-SiO}_2\text{-ZnO}$ 系色料也存在一个很大的缺陷,就是当其用于低温釉时能引起铅溶出量很大,并严重影响其使用性能。为了稳定该色料的结构^[3]性能,增强其耐酸性,可以通过掺杂一系列的氧化物,将合成后的颜料在釉料中明显降低铅溶出量。之所以能降低铅溶出量是因为当引入一定量的氧化铝、氧化钡和氧化镁时,可以部分形成尖晶石、钡长石以及堇青石类等稳定结构形态,使反应不够完全的 CoO 、 SiO_2 、 ZnO 等能与之牢固结合,并很有可能形成一种混合固溶体,使主晶相为硅酸钴锌的结构更加稳定牢固。

目前,该种颜料的制备大多采用传统的高温烧结法,这种方法所制备的颜料晶粒较粗,需要长时间球磨将原材料变细后才能使用。因此,近年来许多研究人员通过采用其他方法来制备粒度更小的颜料,如共沉淀法和溶胶-凝胶法等湿化学方法,也有使用超声波制备技术,粒度甚至可以达到纳米级,但是产量会受到影响,不适用于规模化生产。

(3) CoO-SiO_2 橄榄石型颜料

CoO-SiO_2 系颜料为橄榄石型结构的硅酸钴,颜色为带紫的桃红色,釉中显示为紫蓝色,即美丽的宝蓝色,亦称为有名的变色蓝。其着色性质与钴离子的配位数有关,在 $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ 结构中,若钴离子在的配位数为 6,即位于八面体空隙,其颜色显紫红色,若钴离子的配位数为 4,即位于四面体空隙,其颜色为蓝色。因而在釉料若与釉中的锌等形成其它矿型的物质而使配位数变为 4,显蓝色。当作为蓝色使用的时候,若随着钴的量的增加时,色料越紫,在釉料中可得到颜色越深的紫蓝色。

(4) $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系堇青石型蓝色颜料

目前该色料较少见,该色料为以 CoO 等分子数地取代 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系堇青石相中的 MgO 形成固溶体,要求加入 2%左右的硼酸作为助熔剂,可得到深蓝色的色料。

1.3 钴蓝颜料主要的结构及着色机理

(1) 尖晶石型 CoAl_2O_4 结构

尖晶石型 CoAl_2O_4 钴蓝,还包括掺杂锌的 $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 和掺杂铬的 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 钴蓝颜料,它是传统钴蓝颜料中使用得最多的一种。尖晶石型钴蓝类颜料属于立方晶系,离子晶体,结构通式为 AB_2O_4 ,单位晶胞中有 32 个密堆积的 O^{2-} 离子,32 个八面体空隙和 64 个四面体空隙被金属离子所占据,金属离子根据离子半径比和晶体场稳定能的大小分布在八面体与四面体点阵中,若其中的二价 A^{2+} 、三价 B^{3+} 离子被半径相近的其他金属离子所取代,还可形成混合尖晶石型结构。比如说对于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ 型钴蓝颜料,钴离子为 A,填充于 1/8 的四面体空隙

中,形成 $[\text{CoO}_4]$ 四面体,铝离子为 B,填充于 $1/2$ 的八面体空隙中,形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,这种结构^[8]特点反映形态上呈现出完美的立方晶形,晶胞体积大,晶胞高度对称,晶体结构稳定。

(2)尖晶石型 Co_2SnO_4 结构:尖晶石型 Co_2SnO_4 颜料,以钴离子、镁离子固溶的 $(\text{Co}, \text{Mg})_2\text{SnO}_4$ 天蓝色颜料最为常见。该结构为 AB_2O_4 , A 为 2 价阳离子, B 为 4 价阳离子。该类结构的钴系颜料较为少见。

(3)橄榄石型 Co_2SiO_4 结构:橄榄石型 Co_2SiO_4 颜料的颜色呈紫色,紫色的形成与 Co^{2+} 占据 6 配位体空隙有关;随着 4 配位体的阳离子的掺入,颜料的颜色向蓝色转化,因此 Zn 掺杂的橄榄石相 $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ 颜料呈现宝蓝色特征。随着 Co_2SiO_4 颜料中掺杂不同元素,颜色呈现变化多变特征。该类结构的钴系颜料较为少见,为本论文研究重点。

(4)钴蓝的着色机理:由晶体场理论^[5]可知,过渡金属离子处于一个晶体场一中,与周围配位体之间只存在纯粹的静电作用(吸引力或排斥力),即没有配体而没有受到其它离子的影响时,它的 5 个 d 轨道具有相同的能量值,即所谓五重简并,电子占据任一轨道的概率相同。处于简并状态的离子的 d 电子可占据任何一个 d 轨道。d 电子从一个轨道迁移至另一个 d 轨道无需吸收更高能量,因此表现为没有光吸收,也没有着色作用。但在实际情况中,如在固体或溶液中,阳离子通常都处在阴离子包围之中,与阴离子会形成配位多面体。在配位场的作用下,原本简并的 5 个 d 轨道产生分裂,其 5 个能级不再相同,因此该过程产生简并的解除。五重简并的解除方式和程度取决于配位多面体的类型和对称程度。对于 CoAl_2O_4 尖晶石型结构的钴蓝色料着色离子是二价 Co^{2+} , 电子构型为 3d, 其色调和着色强度取决于 2 价钴离子的含量和在不同配位场中的 d 轨道的电子状态。其在不同的配位场中呈现不同的颜色,一般来说,四配位 Co^{2+} 呈蓝色,而六配位 Co^{2+} 则呈红紫色。晶体场理论可以解释这种差别:当 Co^{2+} 处于四配位状态时,被 4 个氧所包围,与氧配体的相互作用,使轨道产生能级分裂,因此 3d 轨道不再具有相同能量即轨道不再是处于简并状态,电子在不同的 d 轨道之间有能量差别,因此发生跃迁时所需的配位场分裂能在可见光的能量范围内。可见,钴蓝色料呈色性能取决于配位场分裂能大小,不同的分裂能所吸收可见光波长也不同,因此不同组成的色料就会呈现一系列颜色。

1.4 颜料的主要制备方法

目前,颜料的主要制备方法有高温固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法和气相等,下面分别对这几种方法进行阐述。

(1)高温固相法

高温固相法是将金属氧化物、氢氧化物或者金属碳酸盐,在混料机中按照合适的配比进行混合均化,然后在高温下进行煅烧,使原料间发生固相反应,然后

将得到的研磨后的混合粉料经过粉碎得到色料的成品。高温固相法的特点是工艺流程简单、工艺参数容易得到控制,但合成温度较高、合成的时间较长、相对耗能较高,所得到的色料颗粒大小偏大,同时高的合成温度会导致某些低熔点的组分挥发,从而导致化学计量比的偏离。近年来,有学者探讨了不同工艺的高温固相合成方法,从而达到降低烧成温度减少成本的目的,李仲瑾^[6]等采用通过在 $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中加入氯化钠后产生熔盐的效果,在 $800\text{--}1350^\circ\text{C}$ 的温度下进行煅烧,保温 $0.5\text{--}4.5\text{h}$,得到的产品在球磨机中球磨后得到粒径 $0.15\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ 范围内的 CoAl_2O_4 和 Al_2O_3 的固溶体。目前市场对陶瓷颜料粒度分布要求越来越高,尤其是超微粉体。当颜料粒度达到亚微米时,靠机械力粉碎的方法已不能满足要求,并且在混料和粉碎过程中,容易引入球磨介质及内衬材料等污染,因此超细颜料的合成通常采用下述方法。

(2)化学共沉淀法

共沉淀法是通过控制 pH 值、加料速度、反应温度、搅拌速度等影响因素,在反应釜中使金属盐溶液与沉淀剂发生化学反应,生成沉淀,然后将沉淀过滤、洗涤、干燥、再进行高温热处理得到成品。闫国杰^[7]等采用化学共沉淀法将 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{3+} 进行混合后,通过氢氧化钠使其沉淀,得到氢氧化物前驱体,过滤洗涤干燥后,将得到的前驱体与氢氧化铝粉末进行混合研磨,然后在高温下进行煅烧得到 $\text{Co}_x\text{R}_{1-x}\text{AlO}_4$ 复合型钴蓝颜料,此类颜料具有优异的反射性。在国外,圭多·布斯卡等^[9]将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配置成溶液并混合、采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为沉淀剂,在 800°C 下煅烧合成得到了尖晶石型钴蓝粉体。

(3)匀相沉淀法

匀相沉淀法的特点是在反应初期沉淀剂不与金属离子反应,经过加热,产生能够与金属离子发生沉淀的物质,先将沉淀剂与混合的着色的金属盐溶液混合溶解,加热后沉淀剂发生化学变化,从而生成的金属离子沉淀物,由于沉淀剂的反应在溶液中是均匀析出的,所以沉淀也是均匀产生的,因此较共沉淀法具有更均匀的成分控制,所合成的颜料颜色更加均匀。韩云芳等^[15]将尿素溶入到可溶的钴和铝的盐溶液中,恒温加热使尿素水解均匀释放氢氧根离子,得到匀相沉淀产物,将沉淀物过滤洗涤后在 1000°C 下煅烧,得到色调鲜艳且具有良好分散性的钴蓝颜料。

(4)溶胶-凝胶法(sol-gel 法)

溶胶-凝胶法是以可溶性金属有机盐或无机盐为原料,在分散剂存在的条件下,经水解、缩聚等一系列反应,形成金属氢氧化物或氧化物溶胶,加热挥发掉溶剂,使溶胶逐渐胶凝化成透明凝胶,凝胶经过干燥后进行高温热处理,便得到纳米粉体。相对于传统固相法而言,在凝胶系统中,原子具有较高的均匀性和分散性,因此,在焙烧过程生成的晶体,原子扩散容易,从而焙烧温度和保温时间能够在一定程度上有所降低;同时不需要高能球磨过程,有效的避免了杂质引入

产生的污染，可得到纯度高的粉体。罗红玉等^[12]将硝酸钴和硝酸铝溶解到柠檬酸中配置成溶液，控制反应得到凝胶前驱体，研究了不同煅烧温度分别对钴蓝颜料性能的影响，结果得出在 800℃煅烧可以得到粒径约为 60nm 具有尖晶石结构的钴蓝颜料。周永强等^[10]将仲丁醇铝和硝酸钴溶解于正丁醇溶液中，通过控制合成条件得到了钴蓝凝胶，将凝胶干燥后在 1000℃下进行煅烧保温 2h 后，得到颜色鲜亮的钴蓝粉体，平均粒径在 16nm 左右。另外，M.Zayat 等^[11]将仲丁醇铝和乙酸钴溶解到柠檬酸溶液中，得到凝胶，在 700℃下处理凝胶得到亮蓝色尖晶石 CoAl_2O_4 粉体，极大地降低了色料焙烧温度。同时，不同的铝钴比对色料呈色影响较大。Niasari M S^[13]等将硝酸钴和硝酸铝溶解到二乙二醇单乙醚和柠檬酸配置成溶液，经过溶胶凝胶转化过程，在 400℃煅烧得到蓝色铝酸钴粉体。Chemlal S 等^[14]以氯化钴和硝酸铝为主要原料，也采用溶胶-凝胶方法，将干凝胶在 600℃下煅烧合成得到纳米尖晶石型钴蓝粉体。

(5)析晶分解法

胡国荣等^[16]将钴和铝的可溶性硫酸盐或硝酸盐混合配制成饱和溶液，再通过蒸发得到硫酸盐硝酸盐或的复盐晶体，然后将硝酸复盐晶体在 1000℃下进行高温煅烧，晶体发生分解，从而得到尖晶石型蓝色颜料。对硫酸复盐晶体在 1200℃下进行高温煅烧，同样能够得到尖晶石型蓝色颜料。加入少量的助熔剂后能够使合成温度降低。该方法得到的色料团聚较少，形貌十分规则，粒度分布均匀，但是由于分解产生有害气体，对环境有一定的影响。

(6)微乳液法

微乳液法是将碱的水溶液增溶到有机溶液中形成微乳液，然后将含有金属阳离子的水溶液滴入到增溶有碱的微乳液中，在表面活性剂、助表面活性剂（通常为醇类）存在的条件下发生反应生成不溶性的混合氢氧化物。分离后进行煅烧得颜料的一种方法。采用微乳液法可以制备具有纳米粒子颜料，同时颜料的单分散性好，通过调整微乳液珠的直径可以得到不同粒度的颜料粉体。与此同时由于氢氧化物前驱体表面的羟基被表面活性剂分子包覆，可以有效地防止高温煅烧过程中粒子间相互聚结的问题。曹丽云等^[17]用司盘 80-吐温 60/正己醇/120#汽油配制成微乳液体系，制备出了具有尖晶石结构的 CoAl_2O_4 颜料，该颜料的颗粒粒径在 20nm 左右，通过调整微乳液中 $[\text{Co}^{2+}]$ 、 $[\text{Al}^{3+}]$ 离子浓度，能够得到不同色度和明度的颜料。杨桂琴等^[18]人在常温 25℃温度下，按照司盘 80/吐温 60 的质量比为 2: 3 的比例，同时加入 14wt% 的表面活性剂和正己醇配置成微乳液，控制微乳液中 $[\text{Co}^{2+}]$ 、 $[\text{Al}^{3+}]$ 离子浓度，将得到的氢氧化物前驱体在高温下进行煅烧，得到平均粒径为 16.9nm 的钴蓝颜料。Chen J 等^[19]用油酸、正丁醇和氢氧化钠溶液混合配制形成微乳液，同时将 CoCl_2 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 增溶到该微乳液体系中，再将云母加入到增溶后的微乳液中形成悬浊液，搅拌反应后过滤在高温下能够在云母表面形成钴蓝颜料。

(7) 水热合成法^[20]

水热合成法是一种常见的无机颜料合成方法,是指在耐高压的密闭反应釜中,加入水溶液,对反应容器进行加热,创造高温(大于 100℃)、高压(大于 1.5atm)的反应条件下,使反应物前驱物在水热介质中进行成核并生长,得到纳米级颗粒并且具有良好结晶形态的粉体。水热合成法不需要经过高温煅烧过程,合成温度相对较低,同时所合成的颜料颗粒细小,团聚程度低,颜料的着色能力比较强,且合成条件简单,反应时间较短,容易得到合适的化学计量比和晶型结构的目标产物。Chen Z.Z.等^[21]将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按照一定比例溶解后,在 NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在的碱性条件下得到 Co^{2+} 与 Al^{3+} 氢氧化物共沉淀前驱体,将该前驱体置于耐高压密闭反应釜中,在 245℃ 的水热温度下合成出具有 CoAl_2O_4 尖晶石晶相的钴蓝颜料,该颜料的平均粒径在 65-75nm 之间。

(8) 高分子聚合法^[22]

高分子聚合法是指将通过离子交换树脂吸附金属阳离子或者金属阳离子溶解到高分子溶液中,然后通过高分子的缩聚反应或者聚合反应,将金属阳离子分散到有机高分子之中。再通过高温煅烧作用,将有机物燃烧得到金属复合氧化物,用此种方法可以制备出具有纳米颗粒的钴蓝颜料。该方法与溶胶-凝胶法相比,原料来源更为广范。

(9) 沉淀-共沸蒸馏法^[23]

沉淀-共沸蒸馏法是指将金属盐溶液经过沉淀反应后,得到的沉淀产物分离洗涤后,加入到有机溶剂中进行共沸蒸馏,使得沉淀产物中的水分蒸发,与此同时由于有机溶剂的分散作用,使得沉淀产物不发生团聚,然后再将处理后的沉淀产物经过高温煅烧得到颜料粉体。由于有机溶剂的分散作用,该方法得到的颜料产物通常呈球状颗粒,同时具有纳米级粒径。

(10) 气相合成法

气相合成法分化学方法和物理方法两类。其中,化学气相法是将有机金属盐加热后得到混合蒸气,然后经过化学分解作用得到固态纳米颗粒的过程。物理气相法是直接将固体原料加热成饱和蒸气,然后经过冷凝作用得到固态纳米颗粒的过程。气相制备法常常在封闭的反应容器中进行,这样得到的颜料有较高的纯度,且颗粒粒度小,分布范围窄,并且形貌均一,分散性良好。只是采用物理气相合成时所需温度较高。

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

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	JY10002	上海良平仪器仪表有限公司
电热恒温干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
多头磁力搅拌器	H7-4A	常州博远实验分析仪器厂
快速升温电炉	SSJ-14 型	洛阳神佳窑业有限公司制造
恒温水浴锅	HH 系列	江苏金坛中大仪器厂

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml、500ml）、量筒（10ml、100ml）、玻璃棒、滴管、搅拌子、碾钵、坩埚、药品勺、称量纸、试管刷、小刀、蒸馏水、保鲜膜、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	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
氯化钴	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
无水乙醇	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
正硅酸乙酯	分析纯	西陇化工股份有限公司
醋酸锌	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	上海九亿化学试剂有限公司

3.2 实验工艺流程

1)称取一定量的六水氯化钴，溶于 5ml 蒸馏水中形成钴离子溶液；

2)正硅酸乙酯（TEOS）：乙醇：水=1:1:1.5 的体积比配制硅溶胶，取 20mL 乙醇加入到装有 25mL 蒸馏水的烧杯中，再向该溶液加入 20mL 正硅酸乙酯，60℃ 水浴加热搅拌，促使 TEOS 的醇解和水解过程；

3)将上述(1)中配好的溶液滴入(2)中,记录溶液的 pH 值,并可通过酸和碱调整溶液的 pH 值,此会影响溶胶的凝胶时间。

4) 溶胶凝胶化后放入恒温干燥箱内于 80℃干燥;

5) 干燥所得干凝胶,研磨至一定细度,放入坩埚中,分别在不同温度条件下进行煅烧合成,所得产物备用。

实验的工艺流程见图 3-1

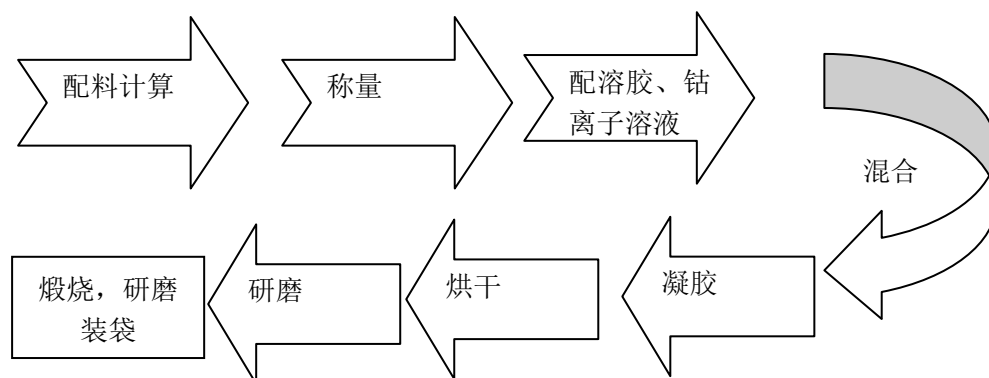


图 3-1 工艺流程图

Fig.3-1 Technological process map

3.3 实验过程与分析

实验原料选用了六水氯化钴、正硅酸乙酯、无水乙醇、氟化钠、盐酸、硝酸、氨水、氢氧化钠等化工原料。主要采用单因素实验进行研究分析,考察 CoO/SiO₂ 的摩尔比、pH 值对实验的影响、矿化剂的影响、煅烧温度的影响等,通过 XRD、色度值测试分析其合成及结构规律。

3.3.1 不同钴硅比对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

为了确定颜料的合适的配比,进行了下面一组单因素实验,固定硅溶胶的量不变,通过改变 CoCl₂•6H₂O 的添加量来改变 CoO 与 SiO₂ 的比例。具体实验条件如下表 3-3 所示:

表 3-3 不同钴硅比的配方组成

Table 3-3 the formulation compositions of the pigments with different Co/Si molar ratios

组别	CoO/SiO ₂ 摩尔比	CoCl ₂ •6H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	TEOS	H ₂ O	煅烧温度	
						900℃	1000℃
1-1	0.5/11	0.96g	20mL	20mL	30mL	√	

1-2	1/11	1.92g	✓	✓
1-3	2/11	3.84g	✓	✓
1-4	2.5/11	4.8g	✓	✓
1-5	5/11	9.6g	✓	✓

3.3.2 pH 值对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

为了测试改变 pH 值对色料发色的影响，进行了一系列的实验。先是用硝酸 (1mol/L)、浓氨水调节 pH 值，使用硝酸调溶胶 pH 后，煅烧所得样品呈现灰色，这可能是由于硝酸的强氧化性改变了溶胶中 Co 离子的价态所致；而采用氨水调 pH 值的溶胶凝胶化后煅烧所得样品呈灰白色，这主要是因为氨水加入到溶胶中后，产生沉淀，有可能是形成了一些钴氨络合物，改变了 Co 的配位结构所致。所以下面实验中改用盐酸和氢氧化钠调节溶胶的 pH 值。但是当 Co²⁺离子浓度较大时 (Co/Si=2.5/11, 2/11)，溶胶 pH 大于 4~5 后，快速凝胶化，而未能测出其具体 pH 值，故而，又选用较低 Co²⁺离子浓度配比的溶胶 (Co/Si=1/11) 进一步调大其 pH 值至 6，从而获得不同 Co²⁺离子浓度溶胶不同 pH 值下所得色料，具体如下表 3-4 所示：

表 3-4 pH 值对色料的影响

Table 3-4 The effect of pH values on the synthesized pigments

编号	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoO/SiO ₂ 摩尔比	pH 值	选用的酸碱	煅烧温度	
					900℃	1000℃
2-1	4.8g	2.5/11	1	HCl	✓	✓
2-2	4.8g	2.5/11	3	HCl	✓	✓
2-3	4.8g	2.5/11	4	/	✓	✓
2-4	4.8g	2.5/11	4.5	NaOH		✓
2-5	1.92g	1/11	7	NH ₃ ·H ₂ O	✓	
2-6	1.92g	1/11	9	NH ₃ ·H ₂ O	✓	
2-7	3.84g	2/11	1	HCl		✓
2-8	3.84g	2/11	3	HCl		✓
2-9	3.84g	2/11	4	/	✓	✓

2-10	3.84g	2/11	5	NaOH	✓	✓
2-11	1.92g	1/11	5	NaOH		✓
2-12	1.92g	1/11	6	NaOH	✓	
2-13	1.92g	1/11	6	NaOH		✓

3.3.3 矿化剂对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

结合前面的实验结果探究矿化剂 NaF 对色料的影响，分别在低 Co²⁺离子浓度的 pH=6 的溶胶和高 Co²⁺离子浓度 pH=1 的溶胶中添加不等量的 NaF，具体如表 3-5 所示：

表 3-5 矿化剂对色料的影响

Table 3-5 The effect of mineralizer on the synthesized pigments

编号	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoO/SiO ₂ 摩尔比	NaF 用量	酸碱的加入量	pH 值	煅烧温度		
						900℃	950℃	1000℃
3-1	1.92g	1/11	1%	0.8mL	6	✓	✓	✓
3-2	1.92g	1/11	3%	0.8mL	6	✓		
3-3	1.92g	1/11	5%	0.8mL	6	✓		
3-4	4.8g	2.5/11	1%	2.4mL	1	✓		✓
3-5	4.8g	2.5/11	5%	3.5mL	1	✓	✓	✓
3-6	4.8g	2.5/11	7%	7.2mL	1	✓	✓	✓

3.3.4 煅烧温度对合成色料的影响

控制氧化钴与氧化硅的摩尔比不变（2.5/11），NaF 占总量的百分数不变，pH 值不变，研究相同保温时间内不同煅烧温度对色料的影响，具体实验条件如表 3-6 所示：

表 3-6 煅烧温度对色料的影响

Table 3-6 The effect of calcining temperature on the as-perpared pigments

编号	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoO/SiO ₂ 摩尔比	NaF 用量	pH 值	煅烧温度
4-1	4.8g	2.5/11	5%	1	900℃

4-2	4.8g	2.5/11	5%	1	950℃
4-3	4.8g	2.5/11	5%	1	1000℃
4-4	4.8g	2.5/11	5%	1	1100℃
4-5	4.8g	2.5/11	5%	1	1200℃
4-6	4.8g	2.5/11	5%	1	1300℃

3.3.5 保温时间对合成色料的影响

控制六水氯化钴的量不变，NaF 的加入量也不变，调节 pH 值均为 1，研究相同煅烧温度下不同的保温时间对色料的影响，具体实验条件如表 3-7 所示：

表 3-7 保温时间对色料的影响

Table 3-7 The effect of holding time on the as-perpared pigments

编号	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoO/SiO ₂ 摩尔比	NaF 用量	pH 值	煅烧温度	保温时间
5-1	4.8g	2.5/11	5%	1	1000℃	1h
5-2	4.8g	2.5/11	5%	1	1000℃	2h
5-3	4.8g	2.5/11	5%	1	1000℃	4h

3.3.6 锌掺杂对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

以下主要讨论掺杂乙酸锌的量以及在不同温度下色料的发色情况，均用盐酸调节 pH 值至 1，氧化钴与氧化硅的摩尔比也相同，矿化剂 NaF 的量不变，所得不同掺杂量的样品均分别在 900、950 及 1000℃ 温度下煅烧，如表 3-8 所示：

表 3-8 掺杂锌对色料的影响

Table 3-8 The effect of Zn²⁺ doping on the as-perpared pigments

编号	CoCl ₂ ·6H ₂ O	CoO/SiO ₂	pH 值	掺杂量	NaF 用量	煅烧温度
5-3	4.8g	2.5/11	1	乙酸锌 1%	5%	1000℃
5-6	4.8g	2.5/11	1	乙酸锌 3%	5%	1000℃
5-9	4.8g	2.5/11	1	乙酸锌 5%	5%	1000℃

3.4 测试与表征

3.4.1 XRD 表征原理及方式

XRD 即 X-ray diffraction 的缩写，X 射线衍射，通常对材料进行 X 射线衍射，分析其衍射图谱，获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信

息的研究手段。

满足衍射条件，可应用布拉格方程式： $2d\sin\theta=n\lambda$

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 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射源, $\lambda=1.5406\text{\AA}$)。通过衍射峰标定以及观察峰强，用 Jade 5 软件分析各样品所含的元素，用 Origin 作图，其 XRD 测试图谱见后面分析。

3.4.2 色度计表征原理及方式

CIE 颜色系统 — $L^*a^*b^*$ 色空 1bJ(也称 CIELAB):CIE 的全称是 ConunissionInternationaledeL'Eclairage，这是国际照明协会的法文名称，这个委员会创建的目的是要建立一套界定和测量色彩的技术标准。 $L^*a^*b^*$ 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。

仪器利用积分球实现绝对光谱漫反射率的测量，其光学原理是使用半导体光源发出的兰色光线直接进入积分球，兰色光线在积分球内壁漫反射后，照射在测试口的样品上，由样品表面反射的光谱经聚光镜、光栏、滤色片组后由硅光电池接收转换成电信号；另有一路硅光电池接收球体内的基底信号。两路电信号分别放大，并由单片机处理后，实现自动校零、工作白板校准、样品测试的系统功能。

使用北京康光光学仪器有限公司生产的 WSD-3A 型号的全自动白度计对煅烧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。然后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，每个试样测三次求平均值。








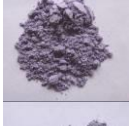









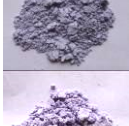




4 实验结果与讨论













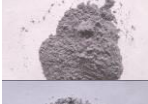


















4.1 不同条件所得样品的外观图片以及色度值

样品外观照片以及色度测试结果如表 4-1 所示(未注明的保温时间均为 1h):

表 4-1 样品色度测试结果

Table 4-1 The test results of the chromatic values of the synthesized pigments

编号	温度 ℃	样品 外观	色度值			编号	温度 ℃	样品 外观	色度值		
			L*	a*	b*				L*	a*	b*
1-1	900		72.2 4	2.41	-5.38	2-1	900		64.4 4	10.4 4	-16.6 6
	1000		60.3 7	11.46	-11.63		1000		68.3 3	11.74	-14.5 2
1-2	900		69.1 3	3.87	-5.93	2-2	900		62.7 3	9.72	-15.9 6
	1000		66.9 1	5.89	-6.95		1000		65.9 7	10.5 0	-14.9 2
1-3	900		65.1 0	5.44	-16.05	2-3	900		63.9 3	7.43	-11.59
	1000		64.1 3	3.88	-7.52		1000		68.4 5	13.9 9	-13.8 3
1-4	900		63.9 3	7.43	-11.59	2-4	1000		54.9 5	17.9 8	-16.3 6
	1000		68.4 5	13.9 9	-13.83		900		81.3 1	12.6 4	-9.02
1-5	900		61.4 8	6.28	-10.19	3-1	950		73.7 8	8.87	-14.3 6
2-5	900		71.2 7	2.13	-6.50		1000		75.9 8	10.7 5	-14.6 3
2-6	900		85.5 1	3.79	-2.06	3-2	900		86.0 3	9.29	-8.18

2-7	100 0		66.5 2	7.32	-14.09	3-3	900		85.8 4	10.2 5	-7.00
2-8	100 0		63.6 1	5.89	-14.32		900		69.1 2	5.58	-8.71
						3-4					
	900		65.1 0	5.44	-16.05		1000		59.8 8	11.47	-10.7 0
2-9	100 0		64.1 3	3.88	-7.52		900		82.4 0	14.0 4	-9.82
						3-5					
	900		60.9 3	6.53	-7.09		1000		80.0 6	13.8 7	-10.0 5
2-10	100 0		61.6 9	6.46	-7.21		900		76.7 2	10.0 0	-11.97
2-11	100 0		57.6 4	5.26	-6.73	3-6	950		77.1 5	11.45	-10.4 8
	900		66.3 1	4.61	-6.24		1000		79.2 6	11.34	-8.87
2-12	100 0		60.8 5	5.04	-5.20	4-1	900		82.4 0	14.0 4	-9.82
2-13	900		73.4 0	10.4 6	-17.13	4-2	950		77.1 5	11.45	-10.4 8
2-14	100 0		62.1 7	9.56	-11.65	4-3	1000		80.0 6	13.8 7	-10.0 5
5-1	100 0 1h		80.0 6	13.8 7	-10.05	4-4	1100		78.8 5	6.90	-16.0 8
5-2	100 0 2h		71.4 6	12.5 9	-16.28	4-5	1200		74.3 9	13.6 7	-12.9 1
5-3	100 0 4h		74.0 1	12.5 6	-14.49	4-6	1300		64.1 9	14.9 5	-15.4 8
6-1	100 0		79.4 1	12.3 4	-11.27	6-2	1000		75.1 9	13.0 3	-14.0 5
6-3	100 0		79.5 9	12.6 2	-10.68						

4.2 钴硅比对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

Co/Si 摩尔配比直接影响到合成色料中生成的晶相种类以及晶相数量，从而影响色料的呈色。图 4-1 和图 4-2 不同 Co/Si 摩尔配比的干凝胶分别在 900℃ 和 1000℃ 保温 1h 所得样品的色度值变化。

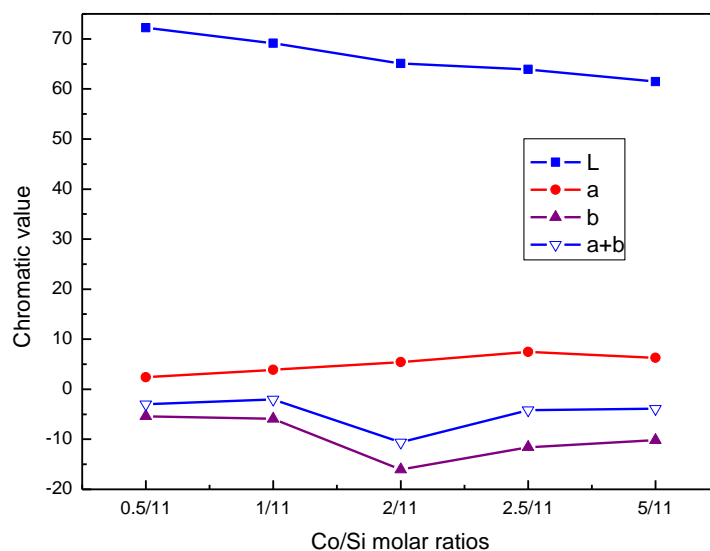


图 4-1 900℃煅烧 1h 所得不同钴硅比色料的色度变化

Fig.4-1 The chromatic values of the pigments with different Co/Si ratios calcined at 900°C for 1h

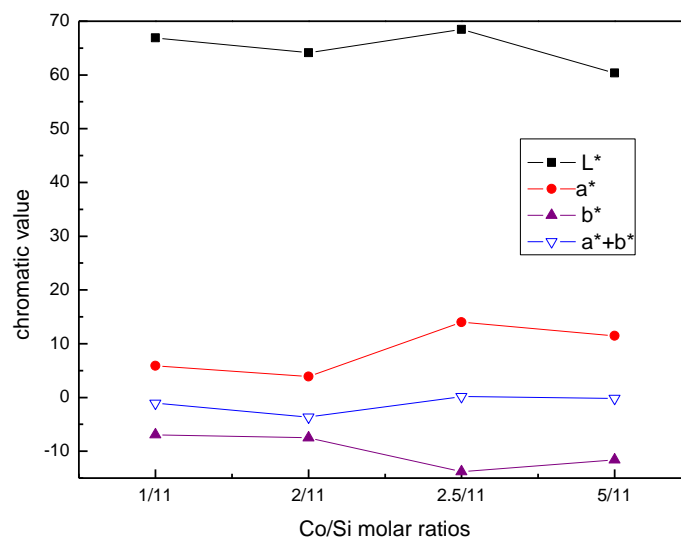


图 4-2 1000℃煅烧 1h 所得不同钴硅比色料的色度变化

Fig.4-2 The chromatic values of the pigments with different Co/Si ratios calcined at 1000°C for 1h

从图 4-1 900℃煅烧所得不同钴硅比色料的色度值变化关系可见：随着钴硅比的增大，L*值逐渐减小，a*、b*值均是先升高再减小，2/11 配比的样品 b*负

值大，且 a^*+b^* 的值亦为较大的负值，故而样品呈现出蓝色调。从烧出来的样品来看，随着钴含量的增大，色料的颜色变得越深，由浅浅的灰色变成了深深的紫色。

图 4-2 为在煅烧温度 1000°C 不同钴硅比与色度值的关系。从图中明显可见， b^* 值先升高再减小， a^* 值与 900°C 相比除了钴硅比 2/11 时略为下降趋势基本相同， a^*+b^* 值偏离 0 的距离在逐渐减小。从烧出来的样品来看，随着钴含量的增大，色料的颜色也越来越深，由灰色变成了紫色。5/11 配比的样品， a^* 值更大， b^* 值也更负，但是 a^*+b^* 却更为接近于零，故而呈现出红色和蓝色综合的紫色调。

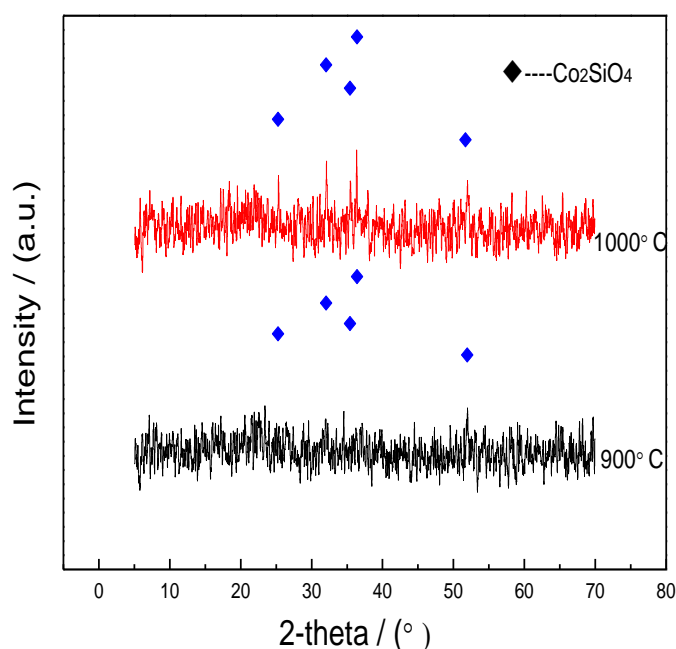


图 4-3 在 900°C 和 1000°C 煅烧 2.5/11 钴硅比 CoO-SiO_2 体系色料 XRD 图谱分析

Fig.4-3 XRD patterns of the synthesized pigments with Co/Si molar ratio of 2.5/11 calcined at 900°C and 1000°C

图 4-3 为钴硅比 2.5/11 配比的样品分别在 900°C 和 1000°C 下煅烧保温 1h 所得样品的 XRD 衍射图谱，上方为 1000°C XRD 曲线，下方为 900°C XRD 曲线。图谱中均检测分析出了少量的 Co_2SiO_4 的衍射峰，但在 900°C 无机非晶态物质较多， Co_2SiO_4 的峰较小发育不好，在 1000°C 时 Co_2SiO_4 晶体较 900°C 的发育得好些，故而在 1000°C 煅烧所得样品的衍射峰强度较 900°C 的要强。但无论 900°C 还是 1000°C 条件下， SiO_2 均主要以无定型态存在。

4.3 pH 值对 CoO-SiO_2 颜料的影响

图 4-4 为 900°C 2.5/11 的钴硅比的不同 pH 值色料的色度值变化关系。图中明显可见，随着 pH 值的上升 a^* 、 b^* 值递减， L^* 值则无明显波动。 a^* 、 b^* 值在 pH 为 1、3 条件下较为接近，未调节 pH 的 2.5 倍钴硅比样品 pH 值为 4。pH=1 的样

品色度较好， a^* 值更大， b 值也更负， a^*+b^* 负得也很厉害，故而紫色调中偏蓝色。

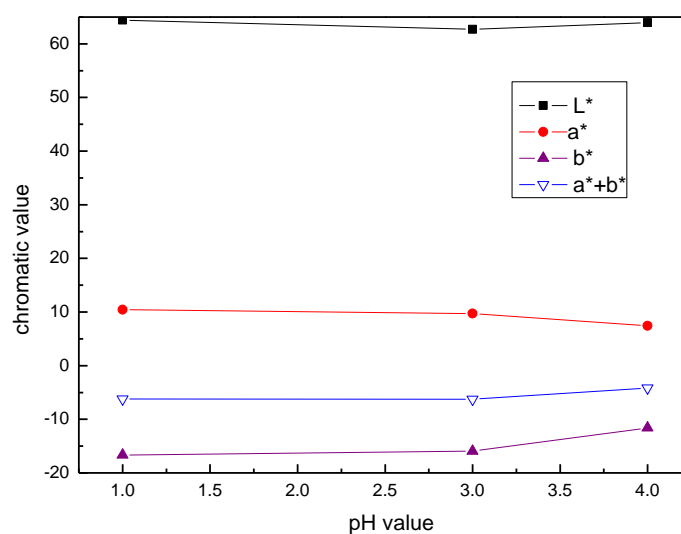


图 4-4 900℃煅烧 2.5/11 钴硅比不同 pH 值色料的色度变化

Fig.4-4 The chromatic values of the pigments with different pH value Co/Si molar ratio of 2.5/11 calcined at 900℃

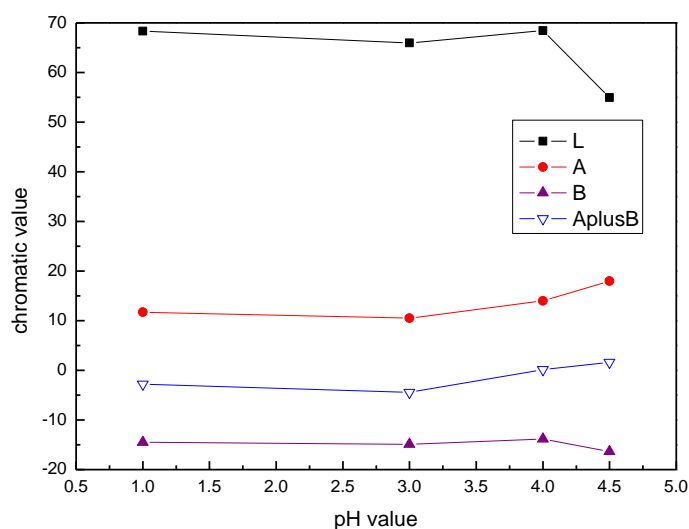


图 4-5 1000℃煅烧 2.5/11 钴硅比不同 pH 值色料的色度变化

Fig.4-5 The chromatic values of the pigments with different pH value Co/Si molar ratio of 2.5/11 calcined at 1000℃

图 4-5 为 1000℃煅烧 2.5/11 的钴硅比不同 pH 值与色度值的关系。由图明显可见，随着 pH 值的升高， a^* 值逐渐增大， a^*+b^* 值先减小再增大。其中 pH=4.5 的样品为加了 0.5mL 的氢氧化钠，仅加入了 0.5mL 的氢氧化钠溶胶便已经凝胶

了，所以 pH 值不能再往上调节。从样品上看，pH 为 1, 3 的样品呈紫色调，pH 为 4 及 4.5 的样品偏紫红色。 a^*+b^* 值离零点越近发色越好，比照样品 pH 为 4.5 的样品最好， a^* 值更大， b^* 值也更负，而且 a^*+b^* 值为正值离更为接近零，故而呈现出紫色调偏红色。

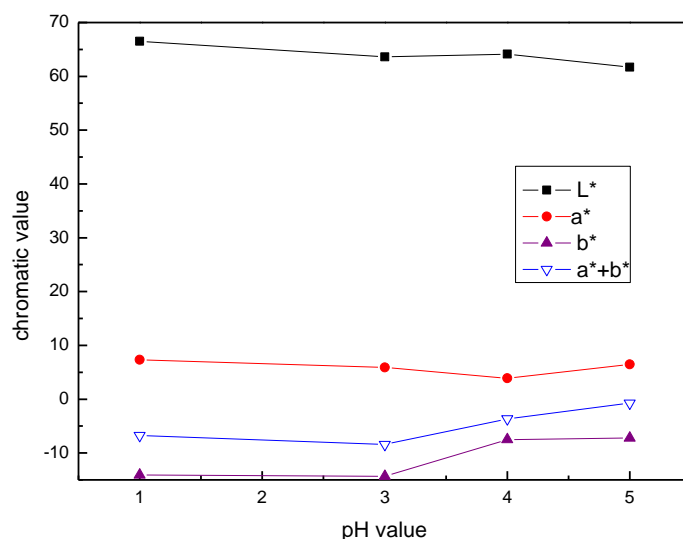


图 4-6 1000℃煅烧 2/11 钴硅比不同 pH 值色料的色度变化

Fig.4-6 The chromatic values of the pigments with different pH value Co/Si molar ratio of 2/11 calcined at 1000℃

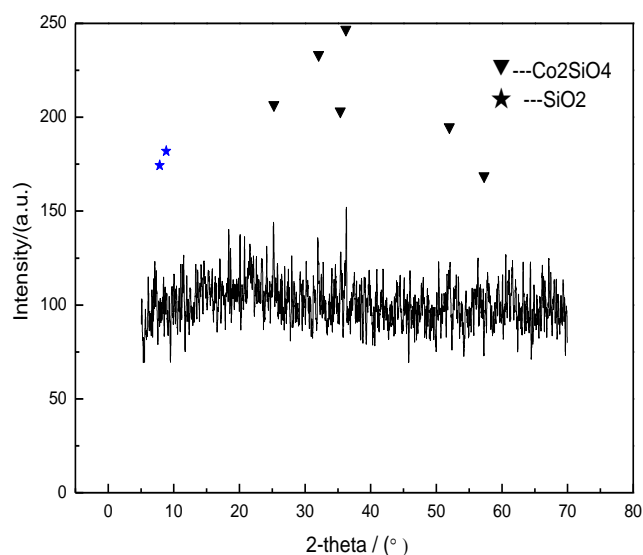


图 4-7 1000℃煅烧 CoO-SiO₂ 体系色料的 XRD 图谱分析

Fig.4-7 XRD patterns of the synthesized pigments calcined at 1000 °C

图 4-6 为 1000℃煅烧 2/11 钴硅配比色料不同 pH 值与色度值的关系。由图明显可见，随着 pH 值的升高， a^* 、 a^*+b^* 值先减小后增大， b^* 值先增大后逐渐减

小。在 pH 等于 3 处紫色调发色最好， a^* 值较大， b^* 值更负， a^*+b^* 值更负，故而呈现出紫色调偏蓝色。

图 4-7 为 2.5/11 钴硅比用盐酸调节 pH 为 3 在 1000℃ 煅烧所得色料的 XRD 衍射图谱。主要以 Co_2SiO_4 为主晶相，含有较弱的 SiO_2 衍射峰。在强酸性条件下， SiO_2 晶体发育不好主要以无定型晶相为主。

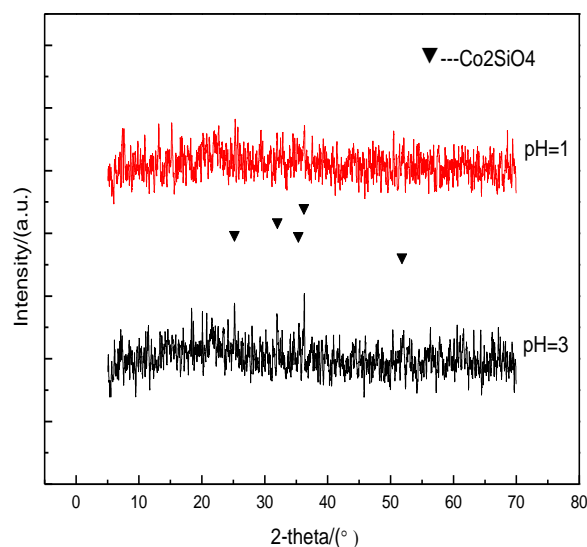


图 4-8 1000℃煅烧不同 pH 值 CoO-SiO_2 体系色料的 XRD 图谱分析

Fig.4-8 XRD patterns of the synthesized pigments with different pH value calcined at 1000℃

图 4-8 为 2.5/11 钴硅比用盐酸调节 pH 至 1、3 在 1000℃ 煅烧的样品的 XRD 衍射图谱，上方的是 pH 值为 1 的衍射峰，下方的是 pH 值为 3 的衍射峰。图中明显可见，pH 增大为 3 的样品 Co_2SiO_4 的衍射峰强度更强， SiO_2 主要以无定型态存在。

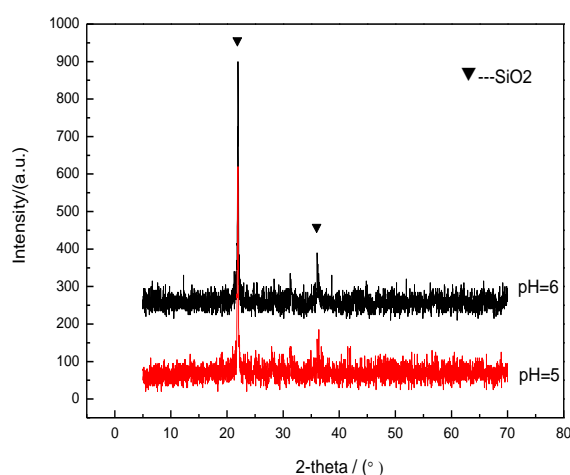


图 4-9 1000℃煅烧不同 pH 值 CoO-SiO_2 体系色料的 XRD 图谱分析

Fig.4-9 XRD patterns of the synthesized pigments with different pH value calcined at 1000℃

图 4-9 为钴硅比 1/11 用氢氧化钠调节 pH 至 5 和 6 在 1000℃煅烧的 XRD 衍射图谱，上方的是 pH 值为 6 的衍射峰，下方的是 pH 值为 5 的衍射峰。主要以 SiO_2 为主晶相，可能含有少量的 Co_2SiO_4 晶相。弱酸性条件下，反而更有利于晶体 SiO_2 的生长，抑制了 Co_2SiO_4 晶体的生长。相比之下，pH=5 的样品 SiO_2 衍射峰更强，紫色调发色也更好。

4.4 矿化剂对 CoO-SiO_2 颜料的影响

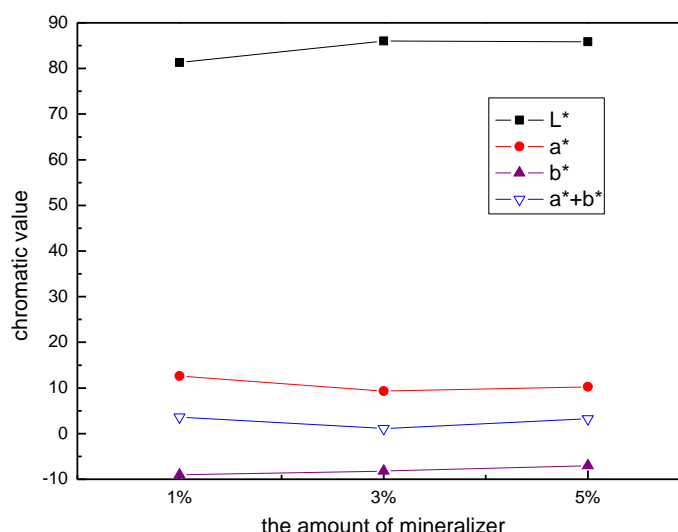


图 4-10 900℃煅烧弱酸性条件不同矿化剂的量色料的色度变化

Fig.4-10 The chromatic values of the pigments under alkaline conditions with different mineralizer amount calcined at 900℃

图 4-10 为 900℃煅烧钴硅比 1/11 试样，在氢氧化钠加入量为定值时不同矿化剂加入量与色度的关系。由图明显可见，随着氟化钠量的增加 b^* 值逐渐减小， a^* 值与 a^*+b^* 值均是先减小后增大。蓝度值调逐渐减弱，红度值幅度不大，故 3wt%NaF 的样品与 5wt%NaF 的样品偏红色，虽然均偏红色 1wt%NaF 的样品发色较好。该温度下碱性条件添加氟化钠效果不太理想，主要呈粉红色。

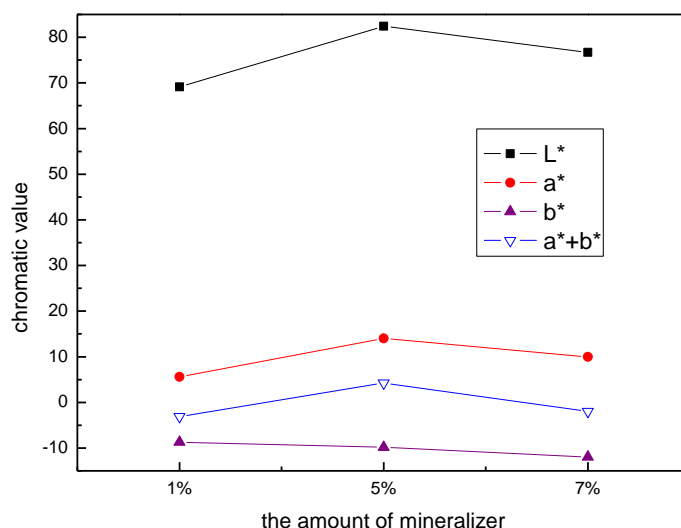


图 4-11 900℃煅烧酸性条件不同矿化剂的量色料的色度变化

Fig.4-11 The chromatic values of the pigments under acidic conditions with different mineralizer amount calcined at 900℃

图 4-11 为 900℃煅烧所得 2.5/11 钴硅配比试样用盐酸调节 pH 至 1 时不同矿化剂加入量与色度的关系。由图明显可见，随着矿化剂量的增加，b*值也逐渐递增，a*值与 a*+b*值均先升高再减小。7wt% 的样品 a*值较大，b*值更大，a*+b*值更接近于零，呈现出紫色略偏红色调。

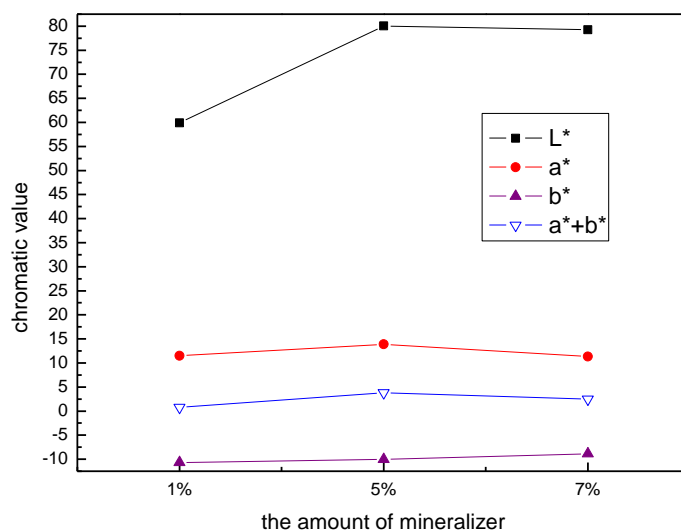


图 4-12 1000℃煅烧酸性条件不同矿化剂的量色料的色度变化

Fig.4-12 The chromatic values of the pigments under acidic conditions with different mineralizer amount calcined at 1000℃

图 4-12 为 1000℃煅烧 2.5/11 钴硅配比、pH=1 所得色料不同矿化剂加入量与色度的关系。由图明显可见，随着矿化剂量的增加，b*值逐渐降低，a*值与 a*+b*值先升高再减小。1wt% 的样品，a*值较大，b*值更大，a*+b*更接近于零，故而呈现出紫色偏点蓝色调。

4.5 煅烧温度对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

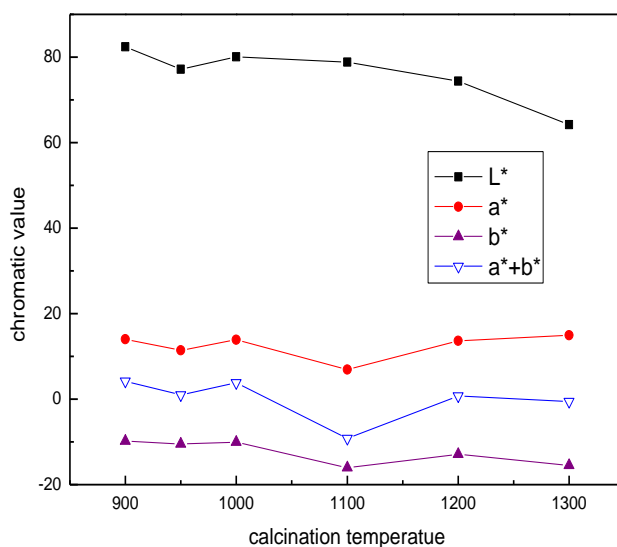


图 4-13 不同煅烧温度色料的色度变化

Fig.4-13 The chromatic values of the pigments with different calcination temperatures

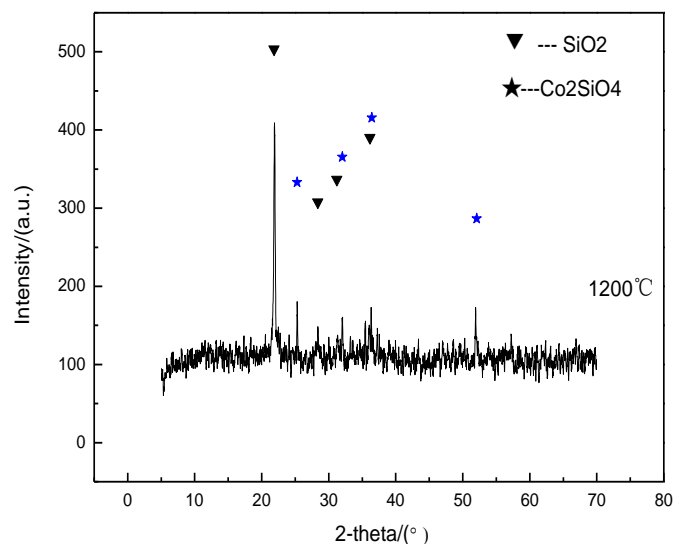


图 4-14 1200℃煅烧 CoO-SiO₂ 体系色料 XRD 图谱分析

Fig.4-14 XRD patterns of the synthesized pigments calcined at 1200°C

图 4-13 为 2.5/11 钴硅比、pH=1、矿化剂 NaF 的加入量均为 5wt% 的条件下在不同煅烧温度下所得色料的色度值的关系。由图明显可见，色度值在不同的煅

烧温度下没有一定的规律，但是 a^*+b^* 的绝对值总体趋势还是逐渐向零点位置靠近。1300℃ 的样品发色最好， a^* 值更大， b^* 值也更大， a^*+b^* 值更接近于零，故而呈现出的颜色最紫。

图 4-14 为 2.5/11 钴硅比、pH=1、矿化剂 NaF 的加入量均为 5wt% 的条件下在不 1200℃ 温度下煅烧所得色料的 XRD 衍射图谱。该条件下，色料的主晶相是 SiO_2 晶体，同时含有 Co_2SiO_4 橄榄石晶体。温度越高越有利于晶体的发育，故而该温度下紫色调也很好。

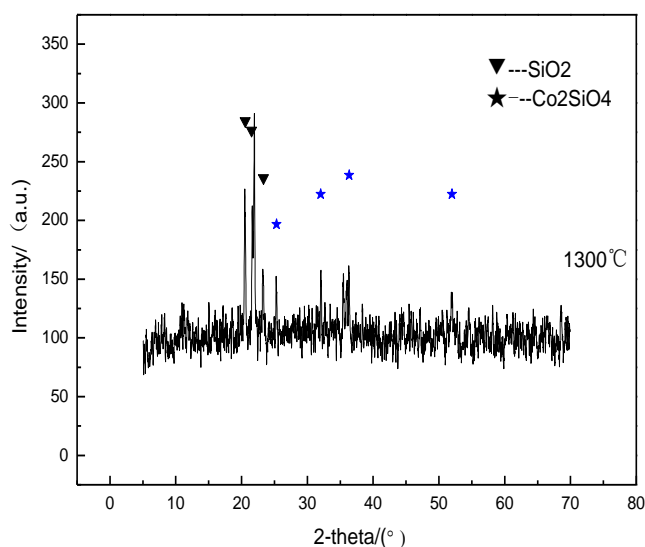


图 4-15 1300℃ 煅烧 CoO-SiO_2 体系色料 XRD 图谱分析

Fig.4-15 XRD patterns of the synthesized pigments calcined at 1300℃

图 4-15 为 2.5/11 为 2.5/11 钴硅比、pH=1、矿化剂 NaF 的加入量均为 5wt% 的条件下在 1300℃ 煅烧的 XRD 衍射图谱。图谱还是以 SiO_2 的衍射峰为主， Co_2SiO_4 橄榄石衍射峰次之。两种晶相的衍射峰与 1200℃ 的衍射峰比较而言，1300℃ 的衍射峰中的晶体进一步长大，并未有 Co_2SiO_4 分解形成的新的晶相。所以， CoO-SiO_2 体系色料耐得住 1300℃ 左右的高温。

4.6 保温时间对 CoO-SiO_2 颜料的影响

图 4-16 为 2.5/11 的钴硅比、pH=1、矿化剂加入量均为 5% 的样品在 1000℃ 煅烧保温不同时间所得样品的色度变化。随着保温时间的延长， b^* 值先升高再减小， a^* 值逐渐减小， a^*+b^* 值的离零点的距离越来越远，紫色调也越来越深，说明，保温时间的延长， Co_2SiO_4 晶体进一步发育长大，从而导致色料的呈色更佳。

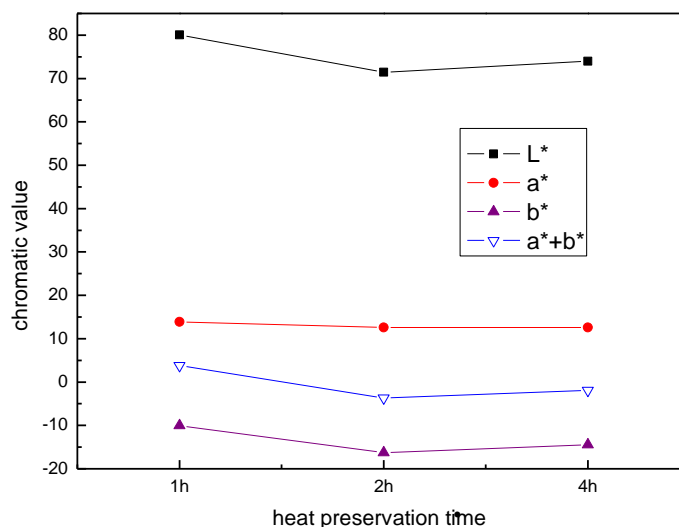


图 4-16 不同保温时间色料的色度变化

Fig.4-16 The chromatic values of the pigments with different heat preservation time

图 4-17 保温 4hCoO-SiO₂ 体系色料 XRD 图谱分析

Fig.4-17 XRD patterns of the synthesized pigments heat preservation for 4h

图 4-17 为 2.5/11 钴硅比、pH=1、矿化剂的加入量为 5wt% 在 1000℃ 煅烧保温 4h 所得色料的 XRD 衍射图谱。图谱以 SiO₂ 的衍射峰为主，Co₂SiO₄ 橄榄石晶体为辅。

4.7 掺杂乙酸锌对 CoO-SiO₂ 颜料的影响

图 4-18 2.5/11 钴硅比、pH=1、矿化剂加入量均为 5% 时不同乙酸锌掺杂量的样品经 1000℃ 保温 1h 所得色料的色度变化关系。由图明显可知，随着掺杂量的增加，a*、b* 值均先升高再减小，a*+b* 值先减小后增大。掺杂 3wt% 的样品，a* 值更大，b* 值更大，a*+b* 值更为接近于零，发色较其它两个样品好，而总体而言，Zn²⁺ 的掺杂并未对色料的色度产生明显的影响，这可能是由于 Zn²⁺ 的掺杂量太少，不足以显示其占据四配位结构的作用，故而 Co²⁺ 主要还是以六配位为主，呈色出紫色调。

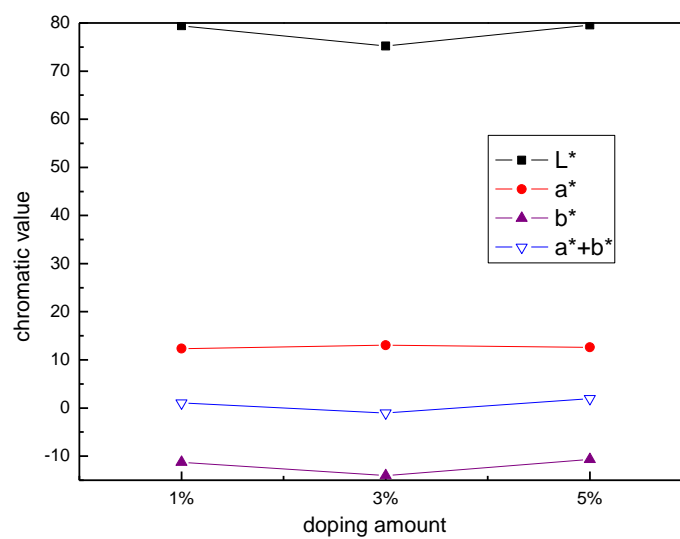


图 4-17 1000° 煅烧不同乙酸锌掺杂量色料的色度变化

Fig.4-17 The chromatic values of the pigments with different zinc acetate doping quantity
calcinated at 1000°C

5 结论

本论文采用溶胶-凝胶法在添加矿化剂以及调节 pH 值的条件下,制备合成了呈色鲜亮的橄榄石 Co_2SiO_4 紫色色料,色度值为: $L^*=71.46$, $a^*=12.59$, $b^*=-16.28$ 。实验过程中对溶胶的 Co/Si 摩尔配比、pH 值、矿化剂的添加量、煅烧温度、保温时间以及 Zn^{2+} 掺杂等因素对合成色料的影响进行了研究,得到以下结论:

1) 改变钴硅摩尔比值,随着摩尔比的逐渐增大,色料发色效果越好,紫色也越来越深,在配比 2.5/11 处的色料最佳。

2) 用不同的碱或酸调节 pH 值效果不同,硝酸具有强氧化性影响色料发色,氨水由于会与 Co 反应生成络合物改变 Co 离子的配位结构,从而也会影响色料呈色。用盐酸和氢氧化钠可以较好调节溶胶 pH 值。绝大多数, pH 越大,溶胶的凝胶化速度越快。且 pH 越小所得色料呈现紫色略带蓝色调,而 pH 越大,所得色料为紫偏红色调。

3) 矿化剂的加入量对色料的发色效果有一定的影响。且 NaF 的加入有利于在较低温度下晶相的形成。pH=6 的弱碱性条件下加入矿化剂所得色料为紫红色。而在 pH=1 的强酸性条件下,加入矿化剂所得色料呈现较好的紫色。但 NaF 的添加量超过 1wt% 以上的紫色调中均偏红色。

4) 煅烧合成温度和保温时间决定着合成色料中晶相的生长,故而,温度的高低和保温时间的长短影响色料的呈色,本实验所得色料在 1300°C 均能保持较好的紫色发色。随着煅烧温度的升高或者煅烧保温时间的延长, Co_2SiO_4 晶体逐渐长大,同时, SiO_2 也由无定型相转变成石英晶相。

5) Zn^{2+} 具有更强的四配位结构,但是掺杂商量的 Zn^{2+} ($\leq 5\text{wt}\%$) 不足以改变 Co^{2+} 的六配位结构,故而少量掺杂量 Zn^{2+} 的 CoO-SiO_2 色料仍然呈现紫色。

6 经济分析

6.1 单位样品的原料成本核算

表 6-1 原料价格

Table 6-1 The price of raw materials

原料名称	化学式	产地	价格(元/每吨)
氯化钴	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	天津	64000 元/吨
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	扬州	4500 元/吨
正硅酸乙酯	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	天津	10000 元/吨

本实验采用溶胶凝胶法经过实验得配方质量分数为：氯化钴为 98%、无水乙醇 99.9%、正硅酸乙酯 99%，煅烧温度为 1000℃，保温 1h，其中色料的回收率为 70%。成本为：

$$(64000 \times 98\% + 45000 \times 99.9\% + 10000 \times 99\%) \div 70\% = 167964.286 \text{ 元/吨}$$

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，

$$\text{此项费用为：} (167964.29 + 4000) \times 20\% = 34392.858 \text{ 元/吨}$$

则总的生产成本为：167964.29 + 4000 + 34392.858 = 206357.148 元/吨 ≈ 20.6357 万元/吨

6.3 税收与亏损

每吨钴蓝色料的市场价格在 7 万元左右，

因此每吨釉的亏损为：20.6357 - 7 = 13.6357 万元/吨

税收一般是利润的 20%，则

每吨的所交税额：13.6357 × 20% = 2.7271 万元/吨

那么每吨釉的总亏损为：13.6357 + 2.7271 = 16.36284 万元/吨

致谢

本论文是在陈云霞老师的精心指导下完成的。从论文的选题，实验中具体问题的分析解答，以及整个论文的完成过程老师都很耐心细心的一一为我解答。陈老师对待学生的方式，是那么的与众不同，她对我们很负责任，并且处处为我们着想，工作上也非常勤恳，非常愉快能与陈老师渡过这段时光，老师的教诲我会深深铭刻在心，在此谨向我的指导老师表示由衷的敬意和感谢。

在实验的初步进行和实验的测试阶段以及实验的过程中，得到了研究生邹发华，彭建和卫诗倩的无私帮助，在此特别表示感谢。

同时感谢测试中心的老师给予的帮助。

参考文献

- [1]王芬, 张超武, 黄剑锋.硅酸盐制品的装饰及装饰材料[M].北京: 化学工业出版社, 2004:244-249, 107-110
- [2]杨宗志, 钴蓝颜料及其进展[J].涂料工业, 1997 (4): 35-40
- [3]王淑梅, 杨友明.低温釉用釉上耐酸深蓝颜料的研究[J], 江苏陶瓷, 1992, 2: 2-9
- [4]向勇, 谢道华.尖晶石结构功能材料的新进展[J].磁性材料及器件, 2001, 32(3): 21-27
- [5]西北轻工业学院.玻璃工艺学[M].北京:中国轻工业出版社, 2006: 154-190
- [6]李仲谨, 魏红, 崔胜利.超细 CoAl_2O_4 多晶材料的制备与性能研究[J]. 北轻工业学院学报, 2000, 18 (4):27-29
- [7]闫国杰, 张金照, 春胜利, 程继健.复合型钴蓝颜料的研究[J].硅酸盐通报, 2000, 3:17-20
- [8]卢希龙, 胡琪, 余峰, 陈云霞, 曹春娥.陶瓷钴蓝色料的结构、性能及发展[J].材料导报, 2010, 24 (8):56-59
- [9] Guido Busca, Vincenzo Lorenzelli, Vera Bolis.Preparation bulk characterization and surface chemistry of high surface area cobalt aluminate[J].Mater Chem Phys, 1992, 31:221
- [10]周永强, 于方丽, 罗宏杰.溶胶-凝胶法制备纳米钴蓝颜料[J].硅酸盐通报, 2006, 25 (5):31-33
- [11] Zayat M, Levy D Blue CoAl_2O_4 particles prepared by the Sol-gel and citrate-gel methods[J]. Chem Mater, 2000, 12: 2763
- [12]罗红玉, 田熙科, 杨超.尖晶石型 CoAl_2O_4 纳米粉体合成与表征[J].中国地质大学学报, 2005, 30(2):191-194
- [13] Niasari M S, Khouzani M F, Davar F. Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method[J]. J Sol-Gel Sci Techn, 2009, 52:321
- [14] Chemlal S.Cobalt spinel CoAl_2O_4 via sol-gel process:Elaboration and surface properties[J].Materials Research Bulletin, 2000, 35(2):2515-2523
- [15]韩云芳, 李向堂.均匀沉淀法制备钴蓝颜料的研究[J].天津城市建设学院学报, 2002, 8(2):92-95
- [16]胡国荣, 曹雁冰, 邓新荣, 彭忠东.结晶分解法合成超细钴蓝颜料[J], 涂料工业, 2006, 36(11):15-18
- [17]曹丽云, 邓飞, 张新河.微乳液法制备 CoAl_2O_4 天蓝纳米陶瓷颜料[J].玻璃与搪瓷, 2005, 35(5):40-44
- [18]杨桂琴, 王雪松等.纳米钴蓝颜料的微乳液法制备及表征[J].应用化学, 2000, 17(5):799-502
- [19] Chen J, Shi X B, Han B. The preparation and Characteristics of cobalt blue color mica titania prelescent pigment by microemulsions[J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(1): 766-769
- [20] Chen L Y, Horiuchi T, Mori T. Postsynthesis hydrothermal restructuring of MCM-41 mesoporous molecular sieves in water[J], J. Phys. Chem. B, 1999, 103(1):216-1222

- [21] Chen Z Z, ShiEW, ZhengYQ, et al. Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment[J]. Materials Letters, 2002, 55(1):281-289
- [22] 孙兰萍, 许晖. 无机纳米材料的制备技术及其进展[J]. 北工装备技术, 2006, 27(3):9-12
- [23] 刘辉, 朱梅英, 魏雨. 纳米金属氧化物粉体的液相制备和表征进展[J]. 纳米材料与结构, 2004, 11(9):17-24
- [24] 邓新荣, 胡国荣, 彭忠东. 沉淀-共沸蒸馏法合成超细钴蓝颜料的研究[J]. 材料导报, 2006, (20):345-353