

Mg 元素掺杂磷酸铈无机颜料的制备研究

王凌英^{1,2}, 丁占来¹, 韩保红², 张淑琴²

- (1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程分院, 河北 石家庄 050043;
2. 中国人民解放军军械工程学院, 河北 石家庄 050003)

摘 要: 用固态化学反应法以 Mg 为掺杂元素制备磷酸铈无机颜料, 系统地研究了掺杂量、反应温度、反应时间三个因素对反应产物颜色的影响。反应物试样分别进行 X 射线衍射分析(XRD)、粒度测试和色度测试。试验结果表明, Mg 元素的掺杂量起关键作用, 当 $n(\text{Mg})/n(\text{Ce})$ 为 0.2~0.3 时, 可以得到直观上的草绿色试样。经 XRD 分析可知掺 Mg 后试样为磷酸铈单斜晶系粉末; 经粒度检测可知, 掺杂后磷酸铈颜料粉末的平均粒径在 $6\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 之间; 最后色度测试得出的色度坐标为 $L^* = 68.2, a^* = -9.3, b^* = 18.7$, 色度坐标表示的颜色为绿色。

关键词: 无机颜料; 稀土化合物; 磷酸铈; 掺杂

中图分类号: O614.33+2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)01-0086-05

颜料一般可分为无机颜料、有机颜料和体质颜料等类型。无机颜料是一种微细粒状物, 一般粒径在 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 之间, 不溶于介质中, 且其物理性能和化学性能基本上不因分散介质的不同而发生变化。无机颜料具有很多优异的性能, 能改善涂料或塑料的理化性能, 提高其机械性能、附着力、耐光性、耐候性、防腐性等; 广泛用于涂料、塑料、陶瓷、油墨、绘画颜料、造纸等工业部门。无机颜料有的是天然矿物, 有的是人工合成无机化合物。天然矿物颜料一般纯度较低, 色泽较暗, 但价格低廉。而合成无机颜料品种色谱齐全, 色泽鲜艳、纯正, 遮盖力强。常用彩色无机颜料有: 群青、锰紫、炭黑、氧化铁系列颜料、钴蓝、铬绿、铁蓝、镉系列颜料、铬系列颜料等^[1,2]。

在涂料、塑料、油墨、陶瓷等制品中广泛应用的铬酸铅颜料(铅铬绿、铅铬黄和钼铬红等)和镉系颜料(镉黄、镉橙、镉红、镉汞橙、镉汞红等), 都含有危害人类健康和污染环境的可溶性铅、镉、六价铬和汞等有毒重金属, 其用途范围受到有关法规越来越严格的限制。例如, 一些西方发达国家法规规定凡与人体(特别是儿童)接触的物品, 其涂料中的含铅量

不许超过 0.06%。法规的强化, 导致了无毒彩色颜料代用品的大力开发, 其中在性能上可完全代替上述有毒彩色颜料的, 只有 20 世纪 80 年代中期推出的钡酸铋类颜料(简称铋黄)和 90 年代早期推出的稀土颜料。我国是世界上稀土品种最全的资源大国, 目前已探明的稀土储量中, 我国仍居世界第一, 我国也是稀土出口大国^[3]。但是我国的稀土原料产品出口占比例很高, 而深加工产品出口较少。研究高附加值的稀土深加工产品很有必要。近几年的研究发现稀土元素的 f-d 电子跃迁具有电荷迁移带, 某些稀土化合物产生有效的光吸收, 可作为无机颜料使用。由于稀土化合物能成功地取代镉或铅, 在制造具有优异性能如高遮盖力、耐热性、耐光性和分散性好的颜料中稀土化合物能发挥越来越重要的作用^[4]。

作为无机颜料应用的稀土化合物主要有稀土硫化物和稀土磷酸盐, 它们分别呈现出各种不同的颜色。法国罗纳普朗克(Rhone-Poulenc)公司在 20 世纪 90 年代初, 便开发成功了以稀土元素化合物为基本成分的新型无毒彩色无机颜料^[5-8]。我国北京有色金属研究总院开发出两段法制备红颜料硫化铈

收稿日期: 2010-05-31

基金项目: 河北省留学回国人员择优资助项目(200618)

作者简介: 王凌英(1982-), 女, 河南周口人, 硕士, 讲师, 研究方向: 稀土功能材料。

的新工艺^[9~10]。近年来美国、日本、澳大利亚等国家也竞相研制开发稀土无机颜料,除稀土硫化物外,还开发了稀土磷酸盐产品,它的生产工艺比 γ -相稀土硫化物更简单,颜色范围比 γ -相稀土硫化物更广^[11~13]。本文采用固态化学反应方法制备稀土磷酸盐,分别研究它们的制备工艺、各种工艺参数及掺杂剂对反应产物的成分及组织结构的影响,分析其组织结构、色度坐标、粒度和显色性能。以期获得具有理想的颜色、遮盖力、热稳定性、耐光性与耐候性均较好的环保型无机颜料。

1 实验

稀土磷酸盐的制备采用高温固相反应法,磷酸铈固相反应所用的原料如表 1 所示。

为制备出色度纯、粒度均匀、颜色最佳的无毒稀土磷酸盐颜料,本试验就三个因素对镁掺杂磷酸铈的颜料的影响进行了研究,三个因素分别为:掺杂元素镁与铈的摩尔比(n_{Mg}/n_{Ce})、反应温度(T)和保温时间(t)。掺杂摩尔比(n_{Mg}/n_{Ce})分别选取 0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 六个水平;反应温度分别选取 900℃、950℃和 1 000℃;保温时间选取 5 h、7 h 和 9 h。

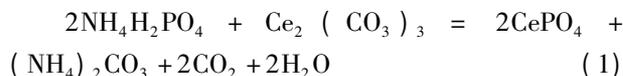
表 1 制备镁掺杂磷酸铈所需原料

Table 1 The reactants for synthesis of cerium phosphate doped with magnesium

反应原料	化学式	分子量	纯度
磷酸二氢氨	$NH_4H_2PO_4$	115.020	分析纯
碳酸铈	$Ce_2(CO_3)_3$	460.264	分析纯
氧化铈	Ce_2O_3	328.237	分析纯
碱式碳酸镁 ($MgCO_3$) ₄ Mg(OH) ₂ ·6H ₂ O		485.640	分析纯

Mg 元素掺杂制备磷酸铈以磷酸二氢氨和碳酸

铈为原料,碱式碳酸镁($(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$)为掺杂剂,试验原理依据下列方程式:



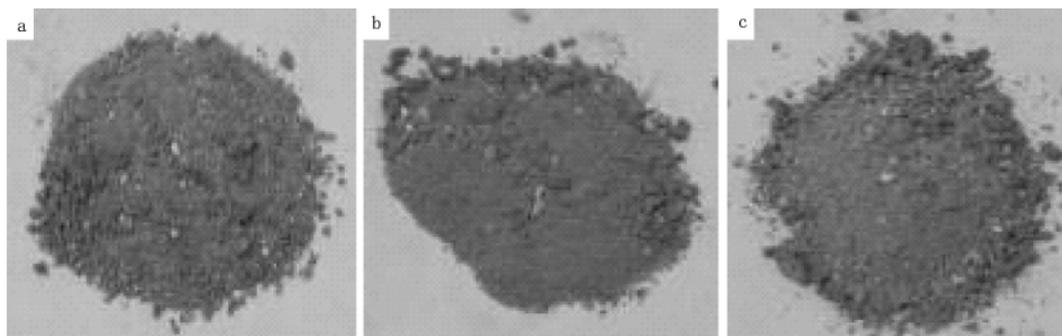
根据反应式(1)可知反应中磷酸二氢氨和碳酸铈摩尔比为 2:1。根据试验方案中掺杂元素镁与稀土元素铈的摩尔比(n_{Mg}/n_{Ce} :0.2~0.45),称量 0.1 mol 的 $Ce_2(CO_3)_3$ 其它反应物按比例称量,对所称量的反应物混合均匀分别装入陶瓷坩锅中,放在箱式电阻炉内依据上述反应条件进行固态反应。对所制备的 Mg 掺杂磷酸铈采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型)进行物相分析;用激光粒度分布测试仪(JL-1155 型)测定经研磨后磷酸铈的粒度;最后用光谱测色仪(CE-7000A 型)测定 Mg 掺杂磷酸铈颜料的色度坐标(L^* 、 a^* 、 b^*)。

2 结果与分析

2.1 实验样品的表观分析

以磷酸二氢氨和碳酸铈为原料,碱式碳酸镁为掺杂剂,依据反应方程式(1),按照实验方案进行固态反应,反应中磷酸二氢氨和碳酸铈摩尔比为 2:1, n_{Mg}/n_{Ce} 在 0.2~0.45 之间。按照实验方案制备的试样的颜色,肉眼观察它们都呈草绿色,只是颜色的深浅不同,有些样品除了草绿色外还有部分呈白色块状,样品表面都很疏松,且有大小不等的气孔,经过研磨大多容易碾碎。

从各组的试验结果中挑选出具有代表性的几个试样,如图 1a、1b、1c 照片所示。它们的试验条件分别是 $n_{Mg}/n_{Ce} = 0.2$ 1 000℃ 7 h(3#); $n_{Mg}/n_{Ce} = 0.25$ 1 000℃(6#) 5 h; $n_{Mg}/n_{Ce} = 0.3$ 1 000℃ 9 h(9#) 尚未经过研磨。



a: 3#; b: 6#; c: 9#

图 1 Mg 元素掺杂制备的磷酸铈的表观照片

Fig. 1 The visual photograph of cerium phosphate doping with magnesium

从图 1 看出,试样都呈草绿色,只是颜色的深浅不同,3#和 9#颜色稍暗;6#颜色较艳,鲜草绿色;从掺杂的白色颗粒多少来看,3#最少,然后从 6#、9#依次增多;从颗粒大小和均匀程度来看,3#从整体上观察颗粒最小,且比较均匀;6#也相对均匀些;9#颗粒大小不一。其中 3#试样最不易碾碎。

比较试验结果可知,在掺杂元素、反应温度和反应时间这三个影响因素中,掺杂元素对磷酸铈的颜色起着关键作用。当 $n_{Mg}/n_{Ce} \geq 0.4$ 时,生成物磷酸铈的颜色也大致呈绿色或草绿色,但是颜色很浅,而且又掺杂有大量的白色颗粒,无论反应温度和反应时间怎样改变,都得不到草绿色且颗粒均匀的磷酸铈样品;当 $0.3 < n_{Mg}/n_{Ce} < 0.4$ 时,颜色稍有改观,但仍有不少白色颗粒,也不是我们需要的方案;当 $0.2 \leq n_{Mg}/n_{Ce} \leq 0.3$ 时,尤其是 $n_{Mg}/n_{Ce} = 0.2$ 和 0.25 时的 3#和 6#号试样,磷酸铈样品的颜色为草绿色,其中有很少的白色颗粒掺杂,这两个试样的反应温度均为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间分别是 7 h 和 5 h,这样得到的磷酸铈样品基本达到试验的要求。

2.2 XRD 分析

为了分析样品的组织结构,分别对 3#、6#、9#进行 X 射线衍射分析,其衍射图谱如图 2 所示。

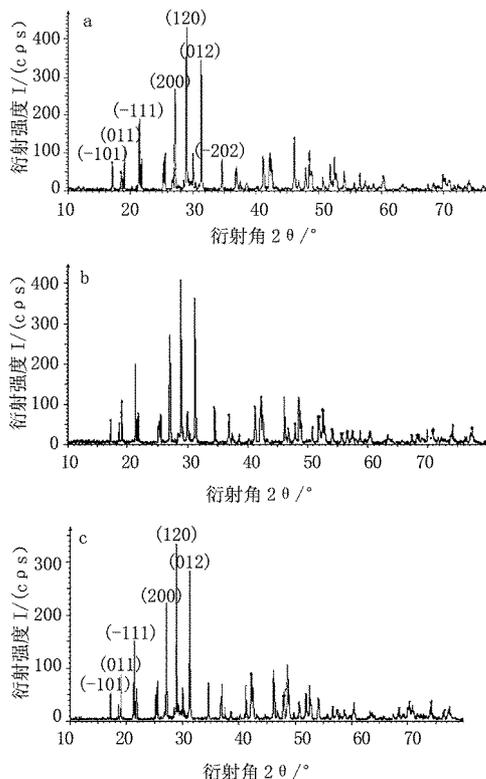


图 2 3#(a)、6#(b)、9#(c) 试样的衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of sample 3 6 9

将各试样的衍射图谱分别与标准 JCPDS 卡片 PDF83-652 (CePO_4) 对照可知,三个试样的衍射图谱上各波峰对应的 d 值与卡片上的基本一致,由此可以判断生成物为 CePO_4 ,其晶体结构为单斜晶体。

2.3 粒度分析

粒度测试用 JL-1155 型激光粒度分布测试仪,先将磷酸铈样品用药匙取出少量,在研钵内手工碾碎成很细的粉末,用纯净水作分散剂,然后开始测试,记录测试结果。以 3#试样为例,由粒度仪测试可知,反应物 n_{Mg}/n_{Ce} 为 0.2,反应条件为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,7 h 制得磷酸铈绿色粉末的颗粒度为:平均粒径为 $6.36\text{ }\mu\text{m}$,磷酸铈颗粒各粒径的体积累积分布曲线如图 3 所示。

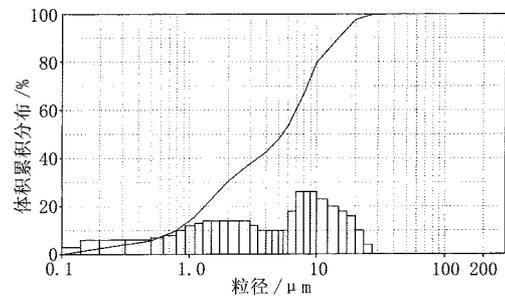


图 3 磷酸铈颗粒各粒径体积累积分布曲线

Fig. 3 The volume cumulative distribution curve of cerium phosphate particles

从图 2a 所示的 XRD 衍射图结果可见,3#样品的衍射角在 $2\theta = 28.8^{\circ}$ 、 31.3° 处衍射峰最强,采用衍射峰积分峰宽 (β) 根据 Scherrer 公式可计算晶粒的平均尺寸:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta), \quad \beta = (\beta_{\text{测}}^2 - \beta_{\text{标}}^2)^{1/2} \quad (2)$$

式中, D 为晶粒尺寸; K 为常数 ($= 0.89$); λ 为 X 射线波长 ($= 0.154\text{ nm}$); θ 为布拉格衍射角; $\beta_{\text{测}}$ 为实测的衍射峰宽; $\beta_{\text{标}}$ 为仪器的工具宽度。可以将 3 个样品的数据计算出来,再计算平均值。

由公式计算的粒子平均尺寸为 16.23 nm 。这与激光粒度仪测得的结果有一定偏差,分析其原因可能是,用衍射图谱衍射峰计算的粒径理论上为所测粉末晶体的粒径,而本试样粉末在高温反应后粘结成块状,只是经过手工研磨,颗粒可能有几个晶体颗粒粘接在一起,未能分开的大颗粒。所以这里用 Scherrer 公式来计算磷酸铈颗粒的平均粒径与激光

粒度仪实际测试的结果可能有误差。

2.4 色度分析

用 CE-7000A 型光谱测色仪进行色度分析(见图 4),仍选 3#、6#、9# 试样。将样品置于石英玻璃皿内测量,石英玻璃的影响已修正。测量条件为: D65 照明体, 10° 视场, $d/0$ (de: 8°)。测量波长范围为: 360 nm ~ 820 nm,对三个样品进行三次测量,测量结果按顺序分别记为测量 1、测量 2、测量 3,然后取平均值作为最终测量结果。样品在不同波长下的光谱反射因数曲线如图 4 所示。

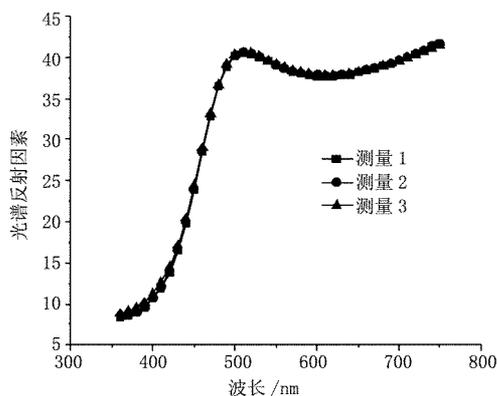


图 4 磷酸铈样品光谱反射因数变化图

Fig. 4 The spectrum reflectance of cerium phosphate samples

由图 4 可以看出,三次测量的光谱反射因数随波长的变化相近,且在 480 nm ~ 550 nm 之间(绿色波段)反射因数明显较大,且有峰值,所以样品的颜色主要表现为绿色,大于 550 nm 后(黄色波段)曲线变化比较平缓,所以样品还呈现出少许的黄色。三组 L^* 、 a^* 、 b^* 值分别为 68.171、-9.338、18.894; 68.259、-9.301、18.871; 68.295、-9.139、18.260。其平均值为 $L^* = 68.2$ 、 $a^* = -9.3$ 、 $b^* = 18.7$,从 L^* 、 a^* 、 b^* 值可知, $L^* > 0$ 、 $a^* < 0$ 、 $b^* > 0$,样品主要颜色为绿色,与反射因数曲线反应的意义吻合。

3 结论

以磷酸二氢氨和碳酸铈为原料,碱式碳酸镁为掺杂剂,经过高温反应制备了镁掺杂磷酸铈,经 XRD 分析可知,掺 Mg 后试样为单斜晶系磷酸铈粉末。经粒度检测与色度测试可知, Mg 掺杂后磷酸铈粉末的平均粒径在 6 μm ~ 7 μm 之间;色度测试得出的色度坐标为 $L^* = 68.2$ 、 $a^* = -9.3$ 、 $b^* = 18.7$ 。

从试验结果得知,在掺杂剂、反应温度和反应时间这三个影响因素中,掺杂剂对磷酸铈的颜色起着关键作用。当 $0.2 \leq n_{\text{Mg}}/n_{\text{Ce}} \leq 0.3$ 时,磷酸铈样品的颜色为草绿色。但是其中有少量的白色颗粒,这还需要进行深入研究工作以提高稀土磷酸盐颜料的纯度。

参考文献:

- [1] 毕胜. 国内外颜料工业概况及发展趋势 [J]. 涂料工业, 2003, 33(7): 44-47.
- [2] 曲颖. 国内外无机颜料工业的现状与发展趋势 [J]. 中国涂料, 2005, 20(10): 7-11.
- [3] 徐光宪. 稀土 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 95.
- [4] 余端略. 稀土元素的发色原理及在陶瓷颜料中的应用 [J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13(2): 17-19.
- [5] Romero S, Mosset A, Macaudiere P, Trombe J C. Effect of some dopant elements on the low temperature formation of γ - Ce_2S_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302: 118-127.
- [6] Rhodia Chimie. Rare-earth and alkali sulphide, method for preparing same and use thereof as a pigment [P]. United States Patent: 6221473. 2001.
- [7] Romero S, Mosset A, Trombe J - Christian. Low-temperature process of the cubic Lanthan-ide sesquisulfides remarkable stabilization of the γ - Ce_2S_3 phase [J]. Journal of Material Chemical, 1997, 7(8): 1541.
- [8] Mauricot R, Gressier P, Evain M. Comparative study of some rare earth sulfides: doped γ -[A] M_2S_3 (M = La, Ce and Nd, A = Na, K and Ca) and undoped γ - M_2S_3 (M = La, Ce and Nd) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 223: 130.
- [9] 储茂友, 沈化森. 新型颜料 - 稀土倍半硫化物 (γ - Ln_2S_3) 的制备及应用前景 [J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 134.
- [10] 沈化森, 储茂友, 黄松涛, 等. γ - Ce_2S_3 型红颜料的制备研究 [J]. 稀有金属, 2002, 26(5): 409-412.
- [11] Tsuzuki T, McCormick P G. Colour of pure and magnesium-doped rare earth phosphate [J]. Materials Science Forum, 1999, 586: 315-317.
- [12] Nansheng Liu, Yuesheng Sun, Hongbo Peng et al. Synthesis of non-grinding green-emitting rare earth phosphate phosphors by coprecipitation [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2001, 22(4): 413-416.
- [13] Qi Liang, Zhijun Zhang, Qunji Xue. Synthesis and characterization of LaPO_4 nanoparticle [J]. Acta Physico-Chemical Sinica, 1998, 14(10): 945-948.

Synthesis of Cerium Phosphate Inorganic Pigment Doping with Magnesium

WANG Ling-ying^{1,2}, DING Zhan-lai¹, HAN Bao-hong², ZHANG Shu-qin²

(1. School of Material Science and Engineering, Shijiazhuang Railway Institute, Shijiazhuang 050043, China)

(2. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The cerium phosphate doping with magnesium used as inorganic pigment was synthesized by solid - state chemical reaction method. The impact of doping amount, reaction temperature and reaction time, on the color of products was researched systematically. The reactant samples were studied by X - ray diffraction analysis (XRD, RAX - 10), granularity measurement (JL - 1155 Laser Particle Analyser) and chroma test (CE - 7000A Spectrophotometric Colorimeter) respectively. The results shown that the doping amount plays a key role. When the molar ratio $n(\text{Mg})/n(\text{Ce})$ is from 0.2 to 0.3, the grass green samples are observed visually. The XRD analysis results show that the sample doped with magnesium is cerium phosphate monoclinic powder. The average diameter of the particle size is $6\mu\text{m}$ to $7\mu\text{m}$. At last, the chromaticity coordinate values are $L^* = 68.2$, $a^* = -9.3$, $b^* = 18.7$ in the chroma test, which indicate the sample color is green.

Key words: inorganic pigment, rare earth compounds, cerium phosphate, doping

日本成功从废旧荧光灯管中提炼稀土

据《西日本新闻》报道,日本九州大学与三井金属公司等机构联合发布消息称,经过研究,已经可以从日常使用的废旧荧光灯管中回收到包括稀土在内的多种稀有金属。这一可以将资源回收再利用的项目将于2012年3月前后正式发表,并力求推广到日本全国。

稀土原料在数码相机和移动电话的镜头、DVD光驱磁头制造中是非常重要的原材料。而日本稀土原料原来主要都来自中国大陆。从2010年开始,中国收紧了稀土的输出,这给日本各生产制造行业带来不小的冲击;此外,稀土价格一年之内上涨了十数倍,也使日本企业倍感紧迫。因此,如何确保稀土来源的稳定,成为日本生产材料相关研究的重要课题。

此前,福冈县内已经有相关研究机构与地方政府联手,回收废旧家用电器,并研究从废旧的家用电器元器件中提炼出稀土等稀有金属原料,并取得了一定的成果。此次,科研人员通过解析荧光灯管,从中提取出稀土等重要稀有金属,在日本算是一个不小的进展。

根据科研人员的估算,仅九州与冲绳两个地区,一年之内淘汰的废旧荧光灯管可提取出大约57吨包括稀土在内的各类稀有金属,相当于挽回经济价值25亿日元。

[中国稀土网站]