

文章编号:1000-2278(2005)02-0118-05

异晶包裹镉硒红颜料的研究进展及展望

朱振峰 朱 敏

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳:712081)

摘 要

本文对异晶包裹镉硒红颜料的合成方法进行了综述, 讨论了其包裹机理, 并着重对该颜料的合成方法进行了展望, 提出了几种新的合成方法。

关键词: 合成方法, 镉硒红, 异晶包裹

中图法分类号: TQ622.1 文献标识码: A

1 引 言

十九世纪中叶, 随着化学、化工等科学技术的迅速发展, 开始出现了人工合成的陶瓷颜料。在颜料制备工艺过程中, 为了提高颜料的耐热性、化学稳定性、分散性、浸润性等, 用无机物或有机物处理, 使颜料表面改性, 已成为颜料生产中常采用的技术措施^[1]。迄今为止, 可用于陶瓷装饰中的唯一的一种大红色料就是硫硒化镉色料(镉硒红色料), 其色调非常鲜艳、明丽, 但在高温下很不稳定。将硫硒化镉晶体用高温稳定的锆英石晶体包裹起来, 就得到了既具备优良的呈色效果, 又兼有高温稳定的异晶包裹镉硒红颜料。目前已开发出的高温型硫硒化镉包裹色料, 无论在制备工艺方面还是呈色效果方面, 都有待进一步的提高^[2]。本文对该色料的研究进展以及各种制备工艺做了综述, 并对新的合成方法进行了展望。

2 研究进展

2.1 发展概况

对于陶瓷颜料来说, 用 $ZrSiO_4$ 、 SiO_2 等透明结晶

化合物进行包裹, 已成为开发高温型陶瓷颜料的一种重要手段。德国迪高砂(Degussa)公司申请的许多专利中, 提出了制造一系列 $ZrSiO_4$ 包裹型陶瓷颜料的方法, 预示着该方法广阔的应用前景。从 1949 年锆钒兰的发明, 50 年代锆镨黄的研制成功, 到 1961 年锆铁红的发现, 70~80 年代新型锆基包裹色料的研制, 锆基色料的研究一直是陶瓷色料研究开发的热点^[3]。作为新型锆基包裹陶瓷色料的典型代表之一的高温性能异常稳定、色调纯正的包裹镉硒红颜料, 自问世以来, 就备受关注。

在 70 年代, 西德就发明了一种用固体粉末烧结合成法或溶液沉淀法制得耐酸、耐碱、耐温达 1200°C 的大红包裹颜料, 在面砖釉或卫生瓷釉中应用, 用量 5%, 在 580~600nm 波长处反射率最高^[4]。经过几十年的不断努力, 国内外学者作了大量的科研工作, 至今国内外已相继开发出了一系列用 $ZrSiO_4$ 包裹的高温硫硒化镉颜料, 其使用温度可达 SK8(1250°C)以上^[5]。据目前资料表明, 该色料多用于建筑卫生陶瓷制品装饰, 而在日用瓷和艺术瓷装饰方面的系统报道少见, 这主要是因为其耐火度、烧成时间还达不到一些产品的使用要求, 并且颜料包裹率比较低(一般在 8~10%, 最高也只有 12%), 从而应用范围受到了很大的限制。由于采用目前的工艺方法已很难有大的提高和

收稿日期: 2004-10-15

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(编号: 2004EJ06)

作者简介: 朱振峰, 男, 博士生, 教授

突破,为了满足人们的生活需要,就必须着力探索出一些全新的工艺路线,使这一颜料的包裹率和呈色效果有质的飞跃。

2.2 包裹机理探讨

包裹颜料的形成机理对探索新的包裹工艺路线有着十分重要的作用。硫硒化镉锆基包裹颜料是一种异晶包裹型颜料,是由高温稳定的硅酸锆晶体包裹低温色剂硫硒化镉,使颜料稳定呈色,还可以避免与使用环境接触而降低有毒元素的危害。证明这种包裹机理可行性的是德国陶瓷学家迪高砂(Degussa),是他首先将硫硒化镉色料掺入锆英石晶体内形成了“包裹色料”,并认识到 CdS 与锆英石的晶格完全不同^[6]。

包裹色料的包裹机理相当复杂,理论尚不十分成

熟。总的说来,异晶包裹镉硒红的形成过程可以分为两大阶段:初始阶段和主要反应阶段。初始阶段包括 ZrSiO_4 形成,液相的出现,以及 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 的形成。主要反应阶段如图 1 所示。^[5,7-10]

(1) 初始阶段: ZrSiO_4 由 SiO_2 、 ZrO_2 和矿化剂 LiF 反应获得。在该阶段生成的晶体是少量的,同时六方 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 微晶形成。

(2) 主要形成阶段:在该阶段, $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 被 ZrSiO_4 夹在中间。这个现象可以根据液相烧结理论来解释。由于 Li_2SiO_3 玻璃液的存在,促使锆英石颗粒重新排列。它们通过溶解和沉淀作用而生长,同时将一定量的 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 固溶体晶体包裹在 ZrSiO_4 晶体中,如图 1 所示。

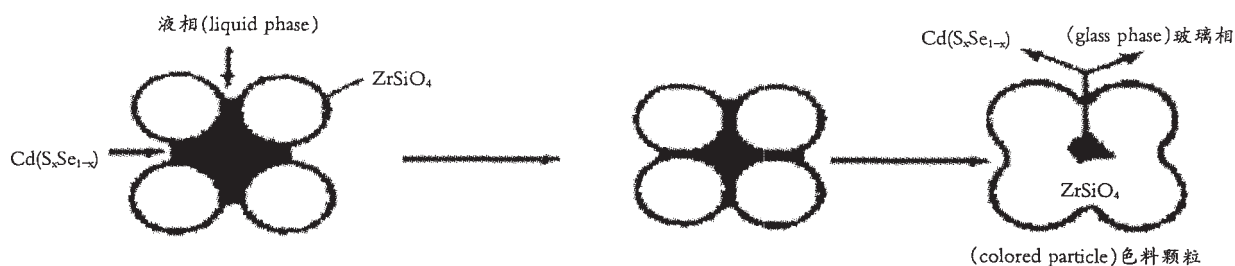


图 1 ZrSiO_4 - $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 包裹颜料的形成过程

Fig.1 Formation stages of the ZrSiO_4 - $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ inclusion pigment

包裹颜料的包裹过程从微观看是一个热反应过程,涉及物理化学和离子的迁移、包容过程。创造好的热反应环境条件,是获得高包裹效率的关键所在^[10]。因此,随着包裹理论不断完善,分析和寻找到影响包裹效率的主要因素,对于提高包裹效率有着重要的作用。

3 合成方法评议

异晶包裹镉硒红颜料的合成方法主要包括两大类:固相法和液相法。采用传统的固相法合成该颜料,因包裹率很低而使颜料的应用受到很大限制。目前多采用液相法合成,已开发出的比较成功的液相合成方法为化学共沉淀法。尽管成本相对较高,合成工艺相对复杂,但反应物是在液相中发生反应的,保证了原料混合的均匀,从而使包裹率相对较高,呈色强度大,

而且实验装置相对简单、操作容易,无需高能耗的复杂设备。另外,水热合成异晶包裹镉硒红颜料已有初步研究成果,但实现工业化还需进一步深入研究。所以,今后工艺的开发和改进可能多是针对液相合成法和水热合成法。

3.1 固相法

固体粉料烧结合成法制备异晶包裹镉硒红颜料的工艺是:先将能形成锆英石和硫硒化镉的化合物 ZrO_2 、 SiO_2 、 CdCO_3 、 Na_2S 、 Se 与 LiF 等矿化剂混合,密封条件下在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下煅烧, 500°C 附近 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 固溶体生成, 750°C 以后 ZrSiO_4 开始生成。反应结束后,用酸将未包裹的 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 溶解除去,水洗,烘干后得到包裹镉硒红颜料^[11]。该方法之所以能用 ZrSiO_4 包裹 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$,是因为加热时 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 固溶体的生成和 ZrSiO_4 的生成是互为独立的,而且在不同温度范围内生成。除两者的生成反应外,几乎无其它

副反应进行。

热分解合成法是以硅酸锆或锆英砂为原料,由 ZrSiO_4 在 1600°C 以上温度进行热分解,再往分解产物中添加硫硒化镉色剂(一般用量为 $2\sim 10\%$),于 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 温度重新加热,合成包裹镉硒红颜料。由于要获得较高的包裹率,需要很高的温度来分解硅酸锆,所以目前通常利用等离子分解锆英石 PDZ 取代 ZrO_2 和 SiO_2 (PDZ 是将锆英石细粉送入 6000K 以上的高温等离子体环境中发生热分解,分解后的产物骤冷而保持了高温下 ZrO_2 和 SiO_2 相互分离的状态)。

固相法合成的主要优点是工艺简单、成本较低,但制备得到的包裹色料的包裹率很低,一般只有 $1\sim 2\%$,严重影响颜料的呈色效果,从而使其应用受到很大的限制。所以在今后的研究和开发中应尽量少的采用该合成方法。

3.2 液相法

3.2.1 化学共沉淀法

采用化学共沉淀法,可以通过溶液化学反应直接得到化学成分均一的超微粉体,各种成分的混合程度可达到分子级或原子级水平,反应进行较完全,而且容易控制。用该方法制备异晶包裹镉硒红颜料是采用可溶性金属盐类与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。在该方法中,将色料和前驱物氢氧化锆、硅酸依次从盐的水溶液中沉淀出来,采用的可溶性金属盐类大多是金属硝酸盐类。其工艺流程^[12]如图 2 所示。

采用的 Zr 盐溶液和 Cd 盐溶液一般可选用 ZrO -

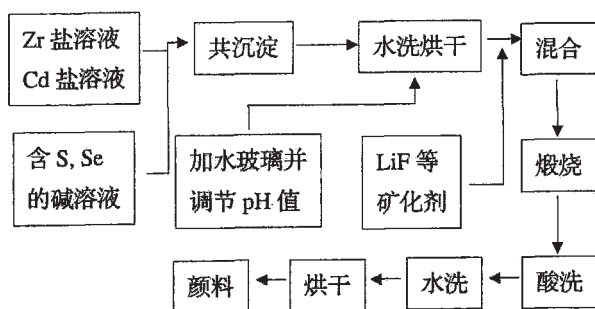


图 2 化学共沉淀法合成 $\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$

包裹颜料的工艺流程

Fig.2 Flow chart of the $\text{ZrSiO}_4\text{-Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ inclusion pigment prepared by chemical coprecipitation method

Cl_2 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 含 S, Se 的碱溶液可用 Na_2S 、 Na_2Se , 再将它们与水玻璃按一定的比例混合制成溶液,用氨水作为沉淀剂,并控制好体系的 pH 值。加氨水时应快速搅拌,以便沉淀物高度分散。由图 2 可以看出,该方法生产成本不高,工艺并不复杂,只需得到各组分的可溶性溶液。采用该方法制备得到的异晶包裹镉硒红颜料,可有 $7\sim 12\%$ 的硫硒化镉色料包裹到 ZrSiO_4 晶格,在这个水平上被保护的色料才算有足够的呈色强度,除了产生优良的呈色效果外,而且还具有良好的高温稳定性,其使用温度可高达 1400°C ,广泛用于建筑、卫生、艺术、陈设陶瓷的装饰。因此,化学共沉淀法是一个比较成熟的异晶包裹镉硒红颜料的制备方法。

3.2.2 水热合成法

水热合成异晶包裹镉硒红颜料一般是与化学共沉淀法结合起来应用的。将 ZrOCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2S 、 Na_2Se 、水玻璃按比例混合,制成溶液,加氨水沉淀。将沉淀物压滤,滤饼置于水热釜中,送入水蒸气,压力为 240 个大气压,温度为 200°C ,保持 2 小时即可制备得到异晶包裹镉硒红颜料。用此法合成的颜料可以用于中温以上釉中。

水热合成法可以直接从溶液中生成包裹相,对着色剂进行包裹^[13],减少了通常湿化学法需要经过高温煅烧、球磨这一可能形成硬团聚及混入杂质的步骤。由于水热反应温度很低,远远低于 $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ 的分解温度,这在很大程度上克服了色剂分解的难题。通过控制一系列复杂的反应,可控制颗粒尺寸、成分,在某些情况下还可控制颗粒形状^[14],而且合成的粉末中晶粒发育完整,团聚程度很低。水热合成法工艺比较简单,成本也不高,但要投入工业化生产还需进一步研究。

4 合成工艺展望

4.1 微乳液法

微乳液法是利用两种互不相溶的溶剂(有机溶剂和水溶液)在表面活性剂分子界面膜的作用下生成的热力学稳定的、各向同性的、外观透明或半透明的低粘度分散体系。不同微乳液滴相互碰撞发生物质交

换,在水核中发生化学反应,每个水相微区相当于一个“微反应器”,固相的成核、生长、凝结等过程仅仅局限在一个微小的球形液滴内从而形成球形颗粒,避免了微粒的进一步团聚,限制了产物粒子的大小,从而得到纳米微粒。而且采用合适的表面活性剂可吸附在纳米粒子的表面,对生成的粒子起稳定和保护作用,同时防止粒子的进一步生长,并起到表面化学改性的作用。另外通过选择表面活性剂及助剂还可以控制水相微区的形状,从而得到不同形状的纳米粒子,包括球形、棒状、碟状,还可以制备纳米级核—壳双金属粒子、合金粒子、核—壳半导体粒子等。微乳液被用作微反应器来制备纳米粒子已经受到世界各国的普遍关注,日本政府在 2000 年制定的“国家产业技术战略”中已把微反应器技术列为新的化工技术之一。

由于微乳液技术具有其它方法所无法比拟的优点,发展十分迅速。目前已经成功合成出了许多纳米粒子,如金属单质 Cu 纳米催化剂^[15]、氧化物 ZrO_2 ^[16]、硫化物 CdS/ZnS ^[17]等。在陶瓷颜料方面,国内外的学者正在加大开发力度,取得了一定的成果。如杨桂琴^[18]等人采用 O/W 微乳液法已经成功合成出了纳米钴蓝颜料。朱振峰^[20]等人对纳米钴蓝颜料合成工艺参数及微乳液合成颜料机理进行了研究。由于该方法可以通过“微反应器”来人为控制产物颗粒的大小、形状而得到“核—壳”结构的纳米粒子,而且实验装置简单、操作容易,在颜料改性、呈色方面都显示出巨大的潜力,这就为异晶包裹镉硒红颜料的合成提供了新的契机。微乳液的研究还处于初级阶段,对反应动力学、反应机理等理论的认识还不够充分,相信随着人们不断的深入研究和经验的更多积累,它必定会成为制备镉硒红包裹颜料的一个重要途径,有着很广阔的发展前景。

4.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法(Sol-Gel)是从金属有机或无机化合物的溶液出发,在溶液中通过化合物的加水分解、聚合,把溶液制备成溶有金属氧化物微粒子的溶胶液,进一步反应发生凝胶化,再把凝胶进行热处理,从而形成氧化物或其他固体化合物的方法。它是制备材料的湿化学方法中新兴的方法。溶胶—凝胶技术与其他湿化学合成方法相比的优势在于:(1)制备高纯度、高均质的化合物。(2)可在低温合成材料。(3)可以调控

凝胶的微观结构。(4)工艺简单,操作方便。溶胶—凝胶法没有很多严重的缺陷。最主要的缺点就是在胶凝阶段和凝胶干燥时发生巨大的收缩以及出现羟基和有机物的残留物,还有就是成本较高。

目前用溶胶—凝胶法已经十分成功地合成出了锆铁红包裹颜料^[12],它是用凝胶将着色离子包裹在 $ZrSiO_4$ 晶格中,并选择适当用量的矿化剂,在 900~950℃ 的较低温度下合成得到的。由于锆铁红包裹颜料与镉硒红包裹颜料的包裹机理有相似之处,因此,在合成异晶包裹镉硒红颜料时引入溶胶—凝胶技术是完全可行的,而且预计可以达到如下目的:能在比传统方法低的多的温度下加热处理制备得到颜料,减少烧成球磨耗能;在 $ZrSiO_4$ 晶格中包裹进更多的硫硒化镉发色粒子,增强呈色效果。因此,我们可以积极去探索异晶包裹镉硒红颜料的溶胶—凝胶制备。

4.3 自蔓延高温合成法(SHS)

SHS 技术是前苏联科学院化学物理所的燃烧问题专家 Merzhanov 等人在研究火箭固体推进剂燃烧问题时首先发现,并于 1967 年提出的。SHS 法的基本原理是:通过燃烧反应利用参与化学反应的物质再化合过程中反应自身释放出来的热量来促进色料合成。实际上就是选择某种金属粉末,在与空气中的氧发生化学反应时释放出大量的热,使反应内部迅速升温,达到高温合成的目的^[19]。该技术的突出优点是反应时间短、反应完全、温度高、高效节能、综合成本和传统生产方法相当、污染小等。

采用 SHS 法合成陶瓷色料,国外 80 年代中期就已经开始研究,并取得显著效果。虽然我国才刚刚开始,但在某些应用领域已经接近和赶上了国际水平。朱振峰^[21]等利用高温自蔓延(SHS)和低温燃烧合成(LCS)制备出了钛镍黄和锆铈红颜料,并对其进行了系统研究。随着某些基础性问题的不断深入研究,在探索包裹镉硒红颜料的合成工艺方面,我们可在该方法上多做尝试。

5 结束语

目前异晶包裹镉硒红颜料的合成已经取得一定的成果,但无论是固相法还是液相法,都存在一个包

裹低的问题,而且很难再有所突破。在今后的工作中,我们应该着重探索影响该颜料包裹率的一些关键因素,并相应地不断开发和改进合成工艺,降低成本,尽快投入到工业连续化生产中去。

参 考 文 献

- 1 邵明梁,章希胜. 锆英石包裹硫化镉颜料的制备. 陶瓷研究,1998, 13(2): 14- 15
- 2 俞康泰等. 对中国红陶瓷主要工艺性能的测试和研究. 陶瓷, 2002, 4: 21- 24
- 3 张 强,周学东. 锆基陶瓷色料的制备及其性能. 陶瓷, 2000, 5:21- 24
- 4 王惠萍, 缪松兰, 周健. 镉硒红釉制作工艺的探讨. 陶瓷研究, 1997,12(3): 10- 14
- 5 俞康泰, 田高, 胡亚萍, 徐望辉. 硫化镉 - 硅酸锆包裹色料形成机理的研究. 陶瓷学报, 1999, 20(2): 83- 86
- 6 田 高, 俞康泰. 包裹色料的研究. 武汉理工大学学报,2003, 25(2): 20- 22
- 7 刘福田等. 锆英石基陶瓷颜料的合成机理. 山东建材学院学报, 1998, 12(1): 4- 6
- 8 朱志彬. 锆基色料的研究与发展. 佛山陶瓷, 2000, 10(1): 5- 8
- 9 俞康泰, 彭长琪, 张 勇, 侯延军. 硅铁红色料包裹机理的研究. 陶瓷, 2000, 3: 23- 26
- 10 王淑梅. 硫化镉包裹颜料制备工艺及其发展. 江苏陶瓷, 1999, 32(2): 11- 12
- 11 赖志华, 黎先财, 王春风. 红色陶瓷颜料的研究和发展. 江西化工, 2001, 4: 10- 14
- 12 马光华等. 湿化学法制备陶瓷颜料的现状与发展. 中国陶瓷, 2003, 39(6): 15- 20
- 13 俞康泰. 陶瓷色釉料研究开发的现状及进展. 佛山陶瓷, 2000, 10(4): 1- 4
- 14 William, J.Dawon. Ceramic Bulletin,1998,67(10):1673
- 15 Sunqing Qiu, Junxiu Dong et al. Preparation of Cu nanoparticles from water- in- oil Microemulsions.J.Colloid Interface Sci., 1999, 216: 230- 234
- 16 汤皎宁等. 微乳液法制备 ZrO_2 超细粉及其表征. 深圳大学学报(理工版), 2001, 18(1): 50- 56
- 17 羊 亿等. CdS/ZnS 包覆结构纳米微粒的微乳液合成及光学特性. 发光学报, 1999, 3: 25- 253
- 18 杨桂琴等. 纳米钴蓝颜料的微乳法制备及其表征. 应用化学, 2000, 17(5): 499- 502
- 19 唐 林. 陶瓷色料的开发. 佛山陶瓷, 2003, 13(1): 22
- 20 朱振峰等. 表面活性剂含量对 $CoAl_2O_4$ 天蓝纳米陶瓷颜料结构与性能影响的研究. 陕西科技大学学报, 2004, 22(6) : 1- 4
- 21 朱振峰, 王若兰. 低温燃烧合成法制备 $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ 红色纳米稀土颜料. 中国陶瓷工业, 2004, 11(4) : 1- 3

THE RESEARCH PROGRESS AND PROSPECT OF CADMIUM SULPHOSELENIDE INCLUSION PIGMENT

Zhu Zhenfeng Zhu Min

(School of Material Science and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

Abstract

This paper summarizes the synthesis methods of cadmium sulphoselenide inclusion pigment, discusses the inclusion mechanism, proposes some new synthesis methods, and puts forward the prospects for it.

Keywords: synthesis methods, cadmium sulphoselenide, inclusion pigment

Received date:Oct.15,2004

About the author:Zhu Zhengfeng,male,professor