

氧化锌包覆氧化铁黄颜料的制备及其耐热性能

郭玉华¹, 潘国祥^{1,2}, 徐敏虹¹, 杨圣晨¹, 钮苗苗¹

(1. 湖州师范学院 工学院, 浙江 湖州 313000; 2. 浙江华源颜料股份有限公司, 浙江 德清 313220)

摘要:以六水合硝酸锌为原料,采用水热法制备氧化锌包覆的氧化铁黄颜料,考察不同六水合硝酸锌加料比(按氧化物物质的量比计,即 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{ZnO})=10:1, 10:3, 10:5, 10:7, 10:9$)和包覆反应的不同水热处理温度(180、200、220、230、240 °C)对氧化铁黄颜料耐热性的影响,并通过 XRD、SEM、FTIR 和 TG-DTA 对氧化铁黄颜料的结构和形貌进行表征。结果表明:氧化锌包覆后氧化铁黄颜色结构没有明显改变,保持针状形貌;随着六水合硝酸锌加料比的增加,氧化铁黄颜料的耐热性增强;水热处理温度为 200 °C 时,在加料比为 10:7 的条件下,氧化铁黄颜料色差值 ΔE 最小,为 1.11,此时耐热性最好;水热处理温度为 230 °C 时,包覆氧化铁黄颜料的色差值 ΔE 为 4.35,超过该温度时包覆氧化铁黄颜料的耐热性大幅度劣化。

关键词: 氧化铁黄; 氧化锌; 包覆; 水热法; 耐热性

中图分类号: TQ138

文献标志码: A

Preparation and heat resistance of zinc oxide coated iron oxide yellow pigments

GUO Yuhua¹, PAN Guoxiang^{1,2}, XU Minhong¹, YANG Shengchen¹, NIU Miaomiao¹

(1. School of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China; 2. Zhejiang Huayuan Pigment Co., Ltd., Deqing 313220, China)

Abstract: Zinc oxide coated iron oxide yellow pigments were prepared by using hydrothermal method taking zinc nitrate hexahydrate as raw materials. Effects of zinc nitrate content (feeding ratio $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{ZnO})=10:1, 10:3, 10:5, 10:7, 10:9$) and coating hydrothermal temperature (180, 200, 220, 230, 240 °C) on the heat resistance of iron oxide yellow pigments were investigated. Structure and morphology of the samples were characterized by using XRD, SEM, FTIR and TG-DTA. The results show that the structure of iron yellow sample is not significantly altered after zinc coating, maintaining the needle-like morphology. With the increasing of the feeding ratio of zinc nitrate oxide, the heat resistance of the samples is enhanced. When the hydrothermal treatment temperature is 200 °C and the feeding ratio is 10:7, the color difference of the samples is the smallest which is 1.11 with the best heat resistance. The color difference of the samples at the hydrothermal treatment temperature of 230 °C is 4.35, and the heat resistance of the coated samples is greatly reduced beyond this temperature.

Keywords: iron oxide yellow; zinc oxide; coating; hydrothermal method; heat resistance

氧化铁黄是一种重要的颜料,无毒、价廉,具有较强的遮盖性和着色力,并且耐光性、耐大气影响、耐污浊气体以及耐碱性也较强^[1-2],被广泛用于室内外建筑材料,如涂料、油漆等领域。氧化铁黄热稳定性较差,在 177 °C 以上会分解出结晶水转变成红色,在塑料加工过程中熔融温度一般在 200 °C 以上,这限制了氧化铁黄颜料在塑料和橡胶工业中的应用^[3-5]。

为了抑制氧化铁黄在高温下转变为氧化铁红,可在其表面吸附或包裹另一种或多种物质,形成核-壳复合结构,在一定程度上增强氧化铁黄的耐温性,扩大氧化铁黄颜料的应用范围。包覆技术往往分为有机包覆和无机包覆。与有机膜相比,无机膜具有优异的耐热性、化学稳定性、耐微生物性及较高的机

收稿日期:2021-08-30,修回日期:2021-10-01。

基金项目:浙江省领军型创新创业团队项目,编号:2018R01008;浙江省自然科学基金项目,编号:LQ19E040001;LQ21E040001。

第一作者简介:郭玉华(1971—),女,副教授,博士,研究方向材料的合成及应用。E-mail: guoyuhua@zjhu.edu.cn。

机械强度等优点。无机膜表面包覆往往通过沉淀法或水热法将无机物沉淀到粉体颗粒的表面,从而形成异质的包覆层。目前,已报道的有铝系化合物^[6-8]、硅系化合物^[9-11]、钙系化合物^[12]等一种或几种共同包覆产品,包覆后虽然在一定程度上能有效地改善氧化铁黄颜料的耐温性,但耐温性有限,会出现分散变差、pH 增大等现象,使其只能在有限的范围内使用^[13-15],仍须不断地探索性能优异的包覆材料,改善氧化铁黄的热稳定性,对拓展铁黄颜料应用领域具有重要的工业价值。

氧化锌(ZnO)是一种优异的半导体材料,具有强的紫外吸收性、优异的常温发光性、良好的压电效应以及高的导电导热性^[16],同时 ZnO 也是一种常用的添加剂,具有良好的稳定性和分散性,与塑料、橡胶的亲性好,ZnO 用作包覆材料表现出良好的性能。例如 ZnO 包覆的超细二氧化钛表现出良好的紫外吸收性能^[17],ZnO 包覆的 2024Al 材料表现出较好的热稳定性^[18]。目前 ZnO 包覆氧化铁黄颜料的研究鲜有报道,将其用于包覆氧化铁黄颜料有望改善铁黄的热稳定性。本文中采用水热法制备 ZnO 包覆的铁黄颜料,考察了水热处理温度和六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)包覆的加料比对铁黄颜料耐热性的影响。

1 实验

1.1 试剂和设备

主要试剂:氧化铁黄(Fe_2O_3 质量分数不小于 86%,升华集团德清华源颜料有限公司); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,上海展云化工有限公司);氢氧化钠(分析纯,杭州萧山化学试剂厂)。

主要设备:XD-6 型 X 射线衍射仪(XRD,北京普析通用仪器有限公司);Nicolet5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国热电有限公司);S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM,日本株式会社日立高新技术那珂事业所);HCT-2 热重-差热分析仪(TG-DTA,北京恒久科学仪器厂);CM-5 型色差分析仪(日本柯尼卡美能达公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

称取质量为 5 g 的氧化铁黄,倒入容积为 250 mL 的烧杯中,加入体积为 100 mL、温度为 60 °C 的蒸馏水。将其放在水浴锅中保持温度恒定,高速搅拌 20 min,再加入质量为 0.2 g 的聚乙烯吡咯烷酮,继续搅拌 10 min,使其充分分散。再加入适量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加料比按氧化物物质的量比计,即 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{ZnO})=10:1, 10:3, 10:5, 10:7, 10:9$,并用氢氧化钠溶液调节 pH,继续搅拌 30 min。后将其倒入水热反应釜中,分别在温度为 180、200、220、230、240 °C 时晶化反应 24 h,晶化后冷却至室温。样品经抽滤、热去离子水洗涤,110 °C 烘干、研磨后即得到 ZnO 包覆的氧化铁黄颜料。不加 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 即制得经水热处理未包覆的氧化铁黄颜料。

1.2.2 样品表征

采用 XRD 测试样品的晶体结构(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $8(^\circ)/\text{min}$ 。采用 SEM 观察样品的表面形貌,测试电压为 15 kV。用 FTIR 分析样品基团振动信息,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。采用 TG-DTA 测试样品的热稳定性,升温速率为 $4\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $30\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 。

1.3 样品的耐热性评价

按照化工行业颜料干粉耐热测定标准 HG/T 3853—2006 测试 ZnO 包覆氧化铁黄颜料的耐热性,测试条件为 240 °C、保温 30 min。以氧化铁黄原样为标准(亮度值 $L=61.72$,红—绿值 $a=13.70$,黄—蓝值 $b=38.28$),采用色差分析仪测试包覆后的氧化铁黄样品的色差变化。根据 Hunter 色差公式计算色差 ΔE ,即

$$\Delta E=(\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)^{1/2}, \quad (1)$$

式中: $\Delta L=L'-L$, L 和 L' 分别为铁黄原样和包覆后铁黄样品的亮度值; $\Delta a=a'-a$, a 和 a' 分别为铁黄原样和包覆后铁黄样品的红—绿值; $\Delta b=b'-b$, b 和 b' 分别为铁黄原样和包覆后样品的黄—蓝值。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 包覆的铁黄样品物性分析

图 1 为加料比 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{ZnO}) = 10 : 1, 10 : 3, 10 : 5, 10 : 7, 10 : 9$, 铁黄包覆水热处理温度分别为 180、200、220、230、240 $^{\circ}\text{C}$ 的 XRD 谱图。从图中可以看出, 不同加料比的铁黄样品和不同包覆温度的铁黄样品与铁黄原样的峰基本相同, 谱图中仅有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征衍射峰^[9], 峰型也未出现明显的变化, 表明包覆后铁黄样品结构没有发生改变。谱图中未出现包覆层 ZnO 的特征峰, 原因可能是包覆物以氧化物非晶态存在, 衍射峰强度很弱, 而铁黄结晶度较高, 衍射峰太强, 进而掩盖了 ZnO 的衍射峰。类似的现象文献已有报道^[7-8, 19]。

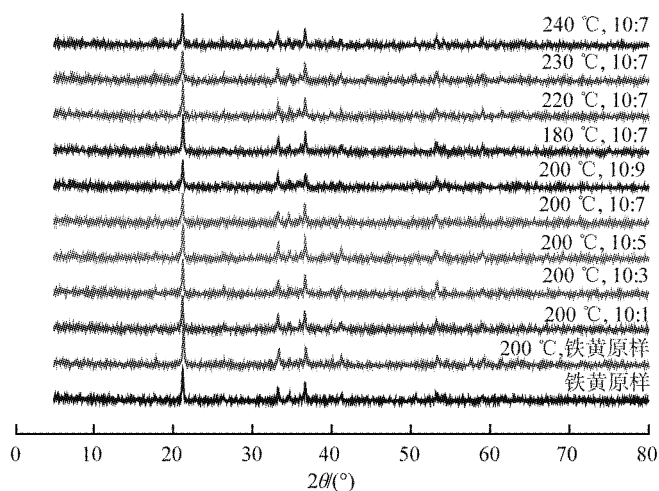
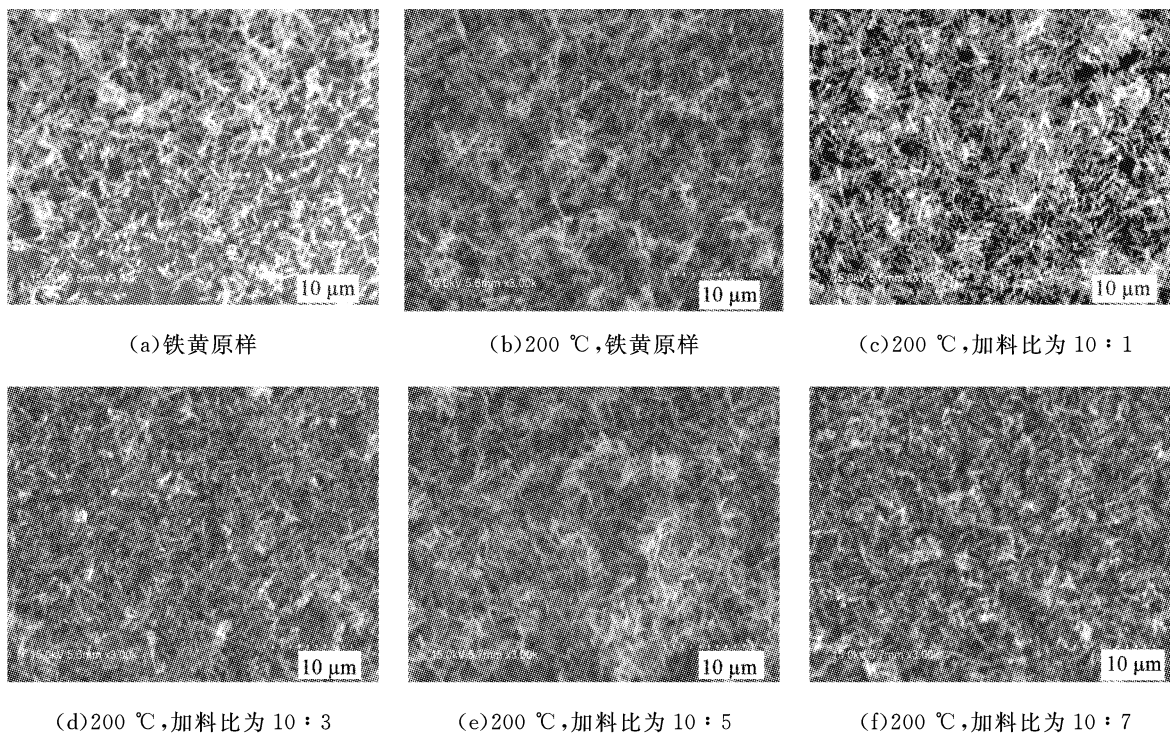


图 1 铁黄样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of coated yellow iron oxide samples

2.2 铁黄样品的 SEM 图分析

图 2 为铁黄样品的 SEM 图像。



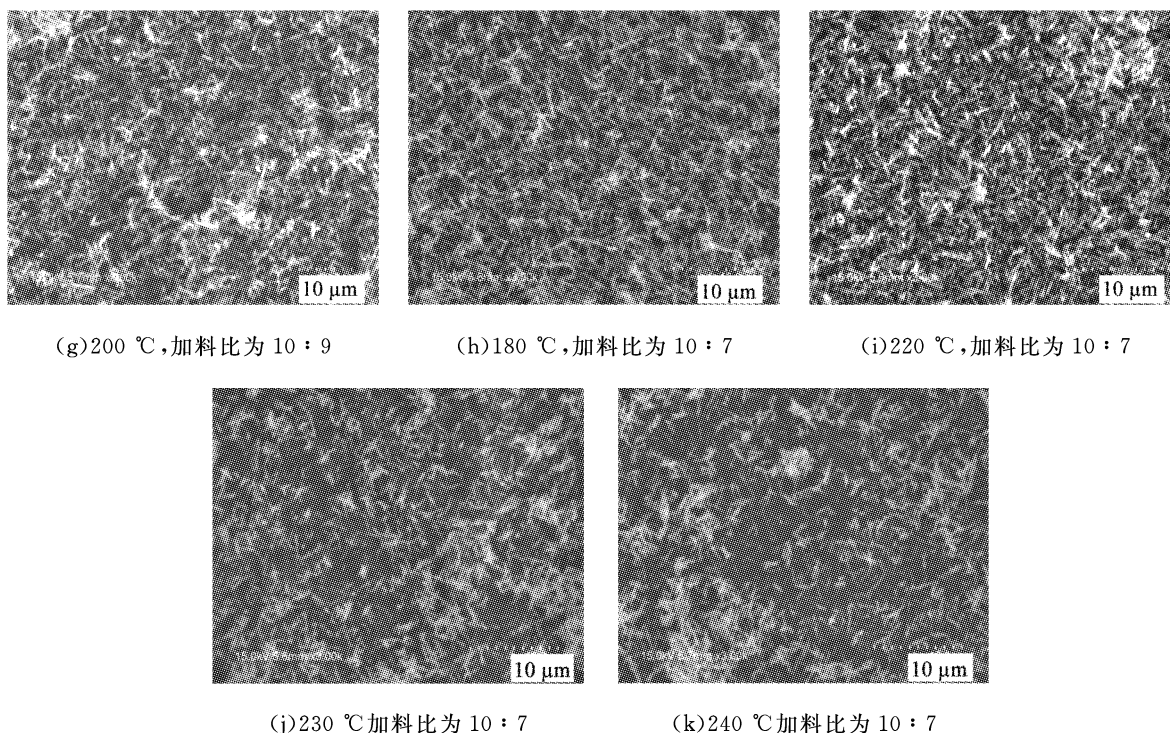


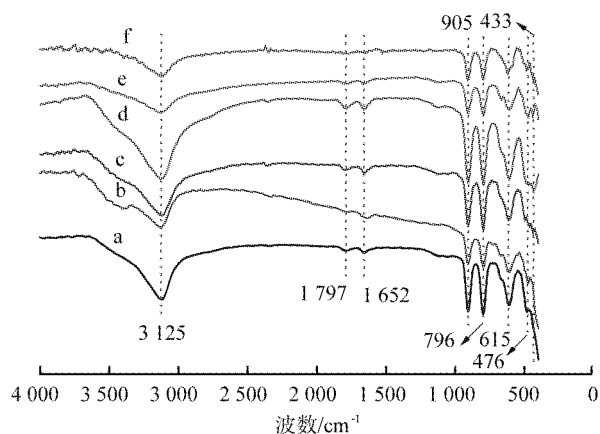
图2 铁黄样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of iron oxides yellow samples

由图 2(a)可以看出,未包覆氧化铁黄原样的晶型为针状结构,具有良好的分散性;由图 2(b)可以看出,经 200 °C 处理后未包覆氧化铁黄原样仍保持了针状结构;由图 2(c)–(g)可以看出,200 °C 水热处理的 ZnO 包覆量不同的铁黄样品均保持了铁黄原样的针状结构,包覆后的样品针状物略微变粗,表明 ZnO 在铁黄表面进行晶体生长。由图 2(f)、(h)–(k)可以看出,为加料比例为 10 : 7 的不同水热处理温度的铁黄样品,随着水热温度的升高,团聚现象不明显。

2.3 包覆样品的 FTIR 光谱图分析

图 3 为水热处理的温度为 200 °C 铁黄原样和不同 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 加料比的 ZnO 包覆铁黄样品的 FTIR 光谱图。铁黄在波数约为 $3\,125\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰由—OH 伸缩振动引起, $1\,797$ 、 $1\,652\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收



a—铁黄原样;b—水热处理温度为 200 °C 的铁黄原样;c、d、e 和 f—加料比分别为 10 : 1、10 : 3、10 : 5、10 : 7 的氧化锌包覆的铁黄样品。

图3 铁黄样品的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR patterns of iron oxides yellow samples

峰由—OH 弯曲振动引起,在波数约为 905、796、615、476 cm^{-1} 处出现的 4 个吸收峰为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰^[20]。包覆后的样品在波数约为 433 cm^{-1} 处出现了 Zn—O 键的特征吸收峰^[21-22],说明铁黄表面有 ZnO 包覆,同时 SEM 图像可以看出,包覆后样品的针状物略微变粗。

2.4 样品的耐热性能

水热包覆温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,不同加料比的 ZnO 包覆铁黄样品的色差值见表 1。由表可以看出,包覆后样品的 ΔE 均小于未包覆水热处理的铁黄样品的,说明 ZnO 的包覆在一定程度上改善了铁黄的热稳定性,加料比为 10 : 1 和 10 : 3 的样品的 ΔE 约为 1.75,比例为 10 : 7 的样品包覆效果最好, ΔE 为 1.11,包覆量继续增加, ΔE 未有大的变动。选取包覆效果最佳的加料比为 10 : 7 样品考察水热处理温度分别为 180、200、220、230、240 $^{\circ}\text{C}$ 时对铁黄耐热性的影响,所得色差值见表 2。由表可知,180 $^{\circ}\text{C}$ 包覆的铁黄样品 ΔE 为 1.75,与该温度下水热处理的铁黄原样的 ΔE 1.78 相近,样品耐热性的改善并不明显。水热处理温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时铁黄原样和 ZnO 包覆样品的 ΔE 分别为 2.12 和 1.11,可以看出,该温度下 ZnO 包覆后的样品耐热性改善明显。水热处理温度为 220、230 $^{\circ}\text{C}$ 时铁黄原样 ΔE 相近,分别为 6.79 和 6.95, ZnO 包覆后样品 ΔE 也相近,分别为 4.19 和 4.35。当水热处理温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品耐热性大幅度劣化,铁黄原样 ΔE 值高达 16.33, ZnO 包覆后样品 ΔE 为 8.33。总体上,氧化锌包覆后样品的耐热性有了较大的提高,230 $^{\circ}\text{C}$ 达到极限值,超过这个温度耐热性急剧劣化,200 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理包覆效果最好。

表 1 不同加料比包覆铁黄样品的色差值(水热处理温度 200 $^{\circ}\text{C}$)

Tab. 1 Color difference of iron oxides yellow samples with different feeding ratio
(hydrothermal treatment temperature 200 $^{\circ}\text{C}$)

色值	铁黄原样	$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{ZnO})$				
		10 : 1	10 : 3	10 : 5	10 : 7	10 : 9
ΔL	0.91	0.90	0.67	0.60	0	0.23
Δa	1.49	1.03	1.13	1.07	1.04	1.09
Δb	1.21	1.10	1.16	0.52	0.38	0.35
ΔE	2.12	1.76	1.75	1.33	1.11	1.17

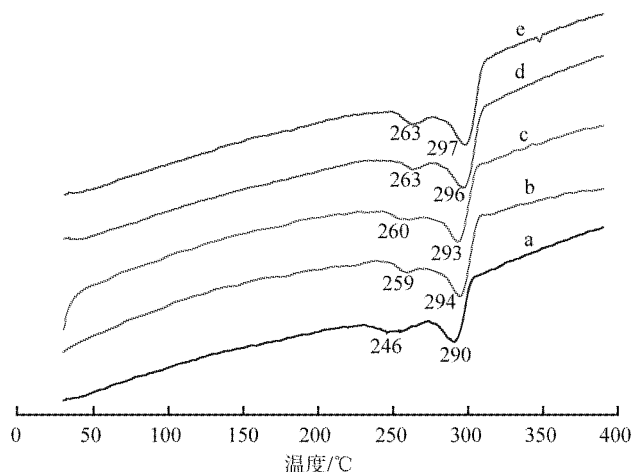
表 2 不同水热处理温度时包覆铁黄样品的色差值

Tab. 2 Color difference of iron oxides yellow samples with different hydrothermal temperature

水热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	ΔL	Δa	Δb	ΔE
180	0.88	1.39	0.69	1.78
	0.75	0.81	1.36	1.75
200	0.90	1.47	0.52	2.12
	0	1.04	0.38	1.11
220	-3.32	3.66	-4.65	6.79
	-1.90	2.33	-2.92	4.19
230	-3.24	3.65	-4.95	6.95
	-1.91	2.67	-2.85	4.35
240	-9.48	7.21	-11.17	16.33
	-3.96	3.91	-6.20	8.33

2.5 铁黄样品的差热分析

图4为200℃水热处理的铁黄样品的TG-DTA曲线。通常氧化铁黄晶体含有3种水,分别是表面的吸附水、氧化铁黄晶体增大过程中被包裹在晶体间隙中的水合水、作为氧化铁黄的组成部分的结构水。样品表面吸附水的峰通常在温度为100~110℃处。从图中可以看出,未出现该吸热峰,说明样品表面几乎没有吸附水。在240℃以上出现2个吸热峰,第1个峰为水合水的吸收峰,第2个峰为结构水的吸收峰,ZnO包覆的铁黄样品的2个峰温均比未包覆的铁黄原样的2个峰温有不同程度的升高。未包覆的铁黄原样水合水的峰温为246℃,ZnO包覆样品的水合水峰温度升高到259~263℃,其中加料比为10:5和10:7的样品增加了17℃,加料比为10:1和10:3的样品增加得略少,分别为13、14℃;未包覆的铁黄原样结构水的峰温为290℃,ZnO包覆的样品峰温升高到293~297℃,加料比为10:5和10:7的样品增加幅度略大于10:1和10:3的样品的。由此可知,ZnO包覆后对水合水和结构水的峰温都有很大的影响,但对水合水的影响更大,二者都从一定程度上减缓了水的失去,从而改善了铁黄的热稳定性。加料比为10:1和10:3样品的2个吸热峰温相近,说明耐热性相近,这与 ΔE 相近的结果是一致的。此外,加料比为10:5和10:7的2个样品吸热峰温均高于加料比10:1和10:3的样品,说明前者耐热性更好,这与比例为10:5和10:7样品的 ΔE 值小于10:1和10:3样品 ΔE 的结果是一致的。



a—铁黄原样;b、c、d和e—加料比分别为10:1、10:3、10:5和10:7的氧化锌包覆的铁黄样品。

图4 铁黄样品的DTA曲线图

Fig. 4 DTA patterns of iron oxides yellow samples

3 结论

1)不同条件下ZnO包覆的氧化铁黄样品耐热性均有不同程度的改善,水热处理温度为200℃,加料比例为10:7的氧化铁黄样品包覆效果最佳,其色差值 ΔE 最小为1.11,耐热性最好。

2)水热处理包覆的氧化铁黄样品极限温度为230℃, ΔE 为4.35。当水热处理温度为240℃时,包覆的铁黄样品耐热性大幅劣化, ΔE 值为8.33,增加了近1倍。

3) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的加料比和水热处理温度对氧化铁黄结构没有明显的影响,仍保持了针状结构,包覆后氧化铁黄样品的水合水和结构水的脱除峰温均有不同程度的提高,尤其水合水的峰温增加幅度较大,说明氧化锌的包覆对水分子具有稳定的作用,这可能是包覆后样品的耐热性改善的主要原因。

参考文献(References):

- [1]郑为国,于鹏浩,施险峰,等.氧化铁黄晶种工艺优化[J].上海化工,2019,44(10):8—12.
- [2]保积庆,沈筱芳,徐劼,等.化学改性对纳米铁黄粉体表面及其亲油化度的影响研究[J].矿物学报,2015,35(3):293—298.

- [3]盛欧微, 潘国祥, 李金华, 等. 包覆型耐温氧化铁黄颜料制备技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 224—227.
- [4]刘兰. 工业无机颜料的改性技术及应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [5]肖曙阳. 纳米氧化铁黄的制备和表面改性研究[D]. 上海: 上海大学, 2003.
- [6]时晓露, 赵玲, 王金云, 等. 磷酸铝包覆氧化铁黄颜料的制备及其耐温性能研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 29—35.
- [7]潘国祥, 盛欧微, 陈健, 等. 通过包铝含铝物质提高氧化铁黄颜料的耐热性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 308—313.
- [8]陈健, 潘国祥, 李顺利, 等. 制备条件对羟基氧化铝包覆氧化铁黄颜料耐热性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(1): 49—51.
- [9]朱以华, 李春忠, 罗才卿, 等. 氧化硅包覆对铁黄脱水过程的影响[J]. 化学物理学报, 1995, 8(5): 416—423.
- [10]朱以华, 李春忠, 吴秋芳, 等. 流化床反应器中 α -FeOOH 粒子表面水解包覆 SiO_2 过程研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(1): 119—122.
- [11]OKAYAMA U. Hematite composite formed by aggregation of fine particles comprising crystalline hematite particle and phosphorus; US201213676456[P]. 2012—11—14.
- [12]XU M H, PAN G X, CAO Y Y, et al. Surface analysis of stearic acid modification for improving thermal resistant of calcium phosphate coated iron oxide yellow pigments[J]. Surface and Interface Analysis, 2020, 52(10): 626—634.
- [13]张聪. 从专利角度分析氧化铁黄颜料的发展[J]. 信息记录材料, 2015, 16(3): 31—39.
- [14]宣绍峰, 李月娥, 曹宏明, 等. 乙酸乙酯作潜伏性酸对铁黄表面改性处理的研究[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(4): 38—39.
- [15]潘国祥, 陈健, 倪哲明, 等. 包覆型氧化铁黄颜料微结构与耐热性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(1): 75—80.
- [16]吕建国. ZnO 半导体光电材料的制备及其性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [17]赵旭, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 氧化锌包覆超细二氧化钛的制备及其紫外屏蔽性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1617—1620.
- [18]YUE H Y, GUO E J, FEI W D, et al. Tensile properties and thermal stability of ZnO-coated aluminum borate whiskers reinforced 2024Al composite[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 528(6): 2407—2411.
- [19]隋丽丽, 黄微微, 王平, 等. 原位生长的 α -Fe₂O₃/ZnO 异质纳米棒阵列对乙醇气体的高选择性检测[J]. 应用化学, 2021, 38(7): 857—865.
- [20]LIU T Q, SONG L N. Preparation and properties of FeOOH-gelatin complex nano-particles[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(11): 1057—1062.
- [21]何勇宁, 沈孝良, 马礼敦. 纳米氧化锌的合成与表征[J]. 应用化学, 1996, 13(4): 92—94.
- [22]崔升, 沈晓冬, 肖苏, 等. 氧化锌包覆纳米碳化硅的制备[J]. 纳米技术与精密工程, 2008, 6(3): 232—236.

(责任编辑: 吴敬涛)