

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2018.04.008

共沉淀法合成Pr掺杂ZrSiO₄黄色颜料的研究

陈仁华¹, 刘闰源¹, 张小珍², 汪永清²

(1.江西金环颜料有限公司, 江西 宜春 336000; 2.景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘要:采用液相共沉淀法,以ZrOCl₂·8H₂O、Na₂SiO₃·5H₂O和PrCl₃·7H₂O为主要原料, LiF为矿化剂,在830℃-950℃煅烧合成Pr掺杂ZrSiO₄黄色(镨黄)颜料。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、分光测色仪等分别对制备的镨黄颜料样品的晶体结构、颗粒形貌与粒度、CIE L*a*b*颜色指数等进行表征。研究了Pr掺杂量和煅烧温度对合成颜料的影响。结果表明,通过优化Pr掺杂量和调整合成温度能在一定程度上控制镨黄颜料粒度与黄色饱和度。当Pr/Zr摩尔比0.06、合成温度为860℃时,制备的镨黄颜料呈色效果最佳。

关键词: 颜料; 黄色; 硅酸镨; 镨; 固溶体

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)04-0419-06

Synthesis of Praseodymium-doped Zircon Yellow Pigments by the Co-precipitation Method

CHEN Renhua¹, LIU Runyuan¹, ZHANG Xiaozhen², WANG Yongqing²

(1. Jiangxi Jinhuan Pigments Co., Ltd., Yichun 336000, Jiangxi, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Praseodymium-doped zircon yellow pigments were synthesized by the liquid co-precipitation method, using ZrOCl₂·8H₂O, Na₂SiO₃·5H₂O and PrCl₃·7H₂O as the raw materials and LiF as the mineralizer. The calcination temperature was arranged from 830 °C to 950 °C. The synthesized samples were characterized in terms of crystal structure, particle morphology and size, and CIE L*a*b* color indices by the X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Color Measuring Spectrometer, respectively. The effects of the Pr doping content and the calcination temperature on the synthesized pigments were investigated. Results show that the particle size and yellow saturation of the pigments can be controlled by optimizing the Pr doping content and the calcination temperature. The praseodymium-doped zircon pigment prepared with 5wt% PrCl₃·7H₂O and calcined at 860 °C for 2 h shows the best yellow coloring effect.

Key words: pigment; yellow; zircon; praseodymium; solid solution

0 引言

以ZrSiO₄为基体,通过掺杂稀土Pr离子而得到的黄色陶瓷颜料(简称镨黄),具有耐高温、着色率高、颜色纯正的特点。自1956年由日本学者以氧化镨首次合成镨黄颜料以来^[1],历经近60年,依然获得广泛应用。目前,随着陶瓷喷墨打印技术的普及应用,镨黄又被大规模应用于黄色陶瓷墨水的生产。镨黄颜料颗粒的原始粒径一般在10-20 μm之间,而在生产陶瓷墨水过程中,镨黄颗粒需被研磨细化至1 μm左右,颜料晶体结构易受到部分破坏,使镨黄的耐高温性能和呈色能力明显下降^[2,3]。为

了保证墨水具有足够的着色率,镨黄颜料需要具有适当小的粒径、窄的粒径分布和很强的呈色能力,但这两种性质通常相互矛盾,如何在适当减小镨黄颗粒粒径的同时,又保持其很强的呈色能力是目前研究的关键^[4]。

相比于传统的固相反应法,水热法、溶胶-凝胶法和沉淀法等液相法合成镨黄颜料更容易获得细小的ZrSiO₄颗粒和控制粒径分布。但水热法的反应温度过低,不足以提供Pr离子掺杂所需能量,难以一步到位合成镨黄颜料^[5]。溶胶凝胶法工艺过程复杂,且凝胶后的前驱体中含有大量酯类有机物,燃烧时产生还原气氛不利于镨黄颜料合成^[6,7]。沉淀法

收稿日期: 2017-09-23。

修订日期: 2017-12-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51362015, 51772136); 江西省自然科学基金(20161BAB20613)。

通信联系人: 陈仁华(1979-),男,硕士,工程师。

Received date: 2017-09-23.

Revised date: 2017-12-10.

Correspondent author: CHEN Renhua(1979-), male, Master, Engineer.

E-mail: 35133293@qq.com

因反应物混合均匀,合成粉体颗粒细小均匀,操作简单,而被广泛应用于无机粉体的大规模工业生产^[8],是合成镨黄颜料的理想方法。含镨原料的选择及其用量是影响镨黄颜料品质的重要因素。镨黄颜料是Pr离子进入ZrSiO₄晶格后形成的一种固溶体,而Pr离子在ZrSiO₄晶体中的掺杂量有一定的限度^[9],因此,优化调整含镨原料的用量有助于提高镨黄颜料呈色能力并降低成本。煅烧温度则直接关系到镨黄合成反应的进程和速率,适当的温度能有效促进Pr离子在ZrSiO₄晶格中的充分扩散固溶,从而提高镨黄颜料呈色能力^[10]。控制合成温度也是降低颜料粉体颗粒粒径的常用方法^[11]。

为此,本工作采用共沉淀法合成镨黄颜料,主要研究了Pr掺杂量和煅烧温度对合成的镨黄颜料的物相组成、晶体结构、晶粒形貌和大小及呈色能力的影响,以期在适当减小镨黄颜料粒径的同时,提高其呈色能力。

1 实验

1.1 实验原料

实验中使用的原料包括八水氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、五水硅酸钠(Na₂SiO₃·5H₂O)、七水氯化镨(PrCl₃·7H₂O)、氟化锂(LiF),均为工业级。通过氢氧化钠(NaOH)溶液来调节反应过程中溶液的pH值。实验中使用1200℃高温透明釉(购自广东三水大鸿制釉有限公司)检测镨黄呈色能力与耐高温性能。

1.2 制备过程

首先将等体积(1 L)的0.5 mol/L的ZrOCl₂溶液与0.55 mol/L的Na₂SiO₃溶液等流速共滴于水中进行沉淀反应,沉淀过程中,不断匀速搅拌混合液,并通过滴加0.5 mol/L的NaOH溶液调节控制溶液pH为7。共滴结束后,持续搅拌60 min,然后抽滤水洗5次,再将滤饼在120℃干燥24 h,获得包含Zr(OH)₄·nH₂O与Si(OH)₄·nH₂O的混合前驱体。其后根据配方组成(见表1),将该前驱体混合物、0.06 mol LiF和不同含量的PrCl₃·7H₂O(Pr/Zr摩尔比为0.03、0.04、0.05、0.06和0.07)球磨混合均匀,最后置于电炉中

在830℃-950℃煅烧2 h合成得到镨黄颜料,煅烧过程升温速率为10℃/min。

取少量合成的镨黄颜料与一定量的釉粉与水球磨混匀制成釉浆(颜料/釉粉/水=4/100/28),再将釉浆用喷枪喷涂在5 cm×5 cm的生坯板上,控制坯板上釉浆质量为5 g左右,经1200℃保温60 min焙烧制成标准釉板,用于颜色性能测试。

1.3 样品表征

采用荷兰帕纳科(Panalytical)公司生产的X'Pert PRO型X射线仪(XRD)检测样品晶相组成,测试过程为Cu靶K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm),扫描范围为5°≤2 θ ≤90°,测试步长0.05°,管压管流40 KV/40mA,并将测得ZrSiO₄晶体衍射峰数据输入Celref软件计算ZrSiO₄晶胞参数,并计算晶胞体积V。采用美国FEI公司的Nova NanoSEM 430型场发射扫描电镜(SEM)观察样品的颗粒形貌和粒径。采用美国爱色丽X-rite公司测色仪测量釉面的CIE L*a*b*参数,并计算黄色饱和度b*/L*。CIE L*a*b*参数是由国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)制定的光学参数,用于表征样品的颜色。其中b*代表样品黄蓝色度, b*为正值时表示黄色, b*为负值时表示蓝色; a*代表样品红绿色度, a*为正值时表示红色, a*为负值时表示绿色; L*代表样品明暗程度, L*越大,样品明亮而显色浅,反之,样品越暗而显色深。镨黄颜料的着色能力通常以其在釉层中的黄色饱和度来判断,黄色饱和度越高,镨黄色度越纯正,颜色越深。饱和度是指某一色彩的纯度,表征色彩与同明度L*灰色的偏离程度,偏离程度越大,饱和度越高。在CIE L*a*b*参数体系中,黄色饱和度为b*/L*。

2 结果与讨论

2.1 Pr掺杂量的影响

图1是不同PrCl₃·7H₂O加入量(Pr/Zr摩尔比)时在950℃合成的镨黄颜料样品XRD图谱。从图中可见, P1至P5样品均呈现明显的ZrSiO₄晶体衍射峰,说明PrCl₃·7H₂O加入量的变化不会明显影响ZrSiO₄晶体的形成。但对比图中衍射谱线能发现,

表1 实验样品编号与对应的Pr掺杂量和合成温度
Tab.1 Sample codes and the corresponding Pr doping content and calcination temperatures

Sample code	P1	P2	P3	P4	P5	T1	T2	T3	T4	T5
Pr/Zr molar ratio	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Temperature /℃	950	950	950	950	950	950	920	890	860	830

P5样品的衍射峰强度明显低于P4样品，原因是由于PrCl₃·7H₂O加入过量，加上矿化剂LiF的作用导致反应中形成的ZrSiO₄晶体部分熔融，结晶程度下降，这在后续测试中能进一步得到验证。

图2是不同Pr/Zr摩尔比时在950 °C合成的锆黄颜料SEM照片。从图中可以看到，随着PrCl₃·7H₂O加入量提高，样品形貌从极不规则的碎屑状逐渐变成表面圆滑的颗粒状，其中P4样品的形貌最为规整，而P5样品则已出现了晶体熔融的现象。由于PrCl₃熔点极低(约780 °C)，它不仅能使ZrSiO₄晶体掺杂Pr³⁺而呈黄色，还具有明显的助熔作用，能够

提高反应物活性，促进ZrSiO₄晶体生长。P5样品所呈现的熔融现象是由于PrCl₃·7H₂O加入过量使反应体系熔点过低而导致的，正与图1所示结果相互印证。

图3是不同PrCl₃·7H₂O用量时在950 °C煅烧合成的锆黄颜料晶胞体积及其釉板样品的黄色饱和度变化趋势图。从图中可见，随PrCl₃·7H₂O含量提高，颜料晶胞体积V和在釉中的黄色饱和度(b*/L*)均表现出先增大后减小的变化趋势，其中P1颜料样品的数据最小(b*/L*=0.61,V=0.2609 nm³)，P4最

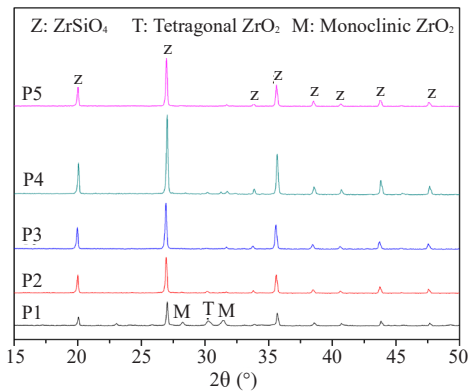


图1 不同PrCl₃·7H₂O加入量时在950 °C下合成样品的XRD图谱
Fig.1 XRD spectra of samples prepared with different PrCl₃·7H₂O content and calcined at 950 °C

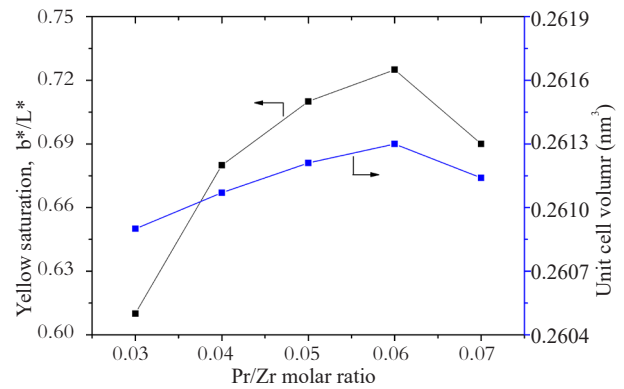


图3 不同Pr/Zr摩尔比时950 °C合成颜料的晶胞体积和釉板样品的黄色饱和度

Fig.3 Unit cell volume of pigment samples with different Pr/Zr molar ratios calcined at 950 °C and yellow saturation of the corresponding glaze samples

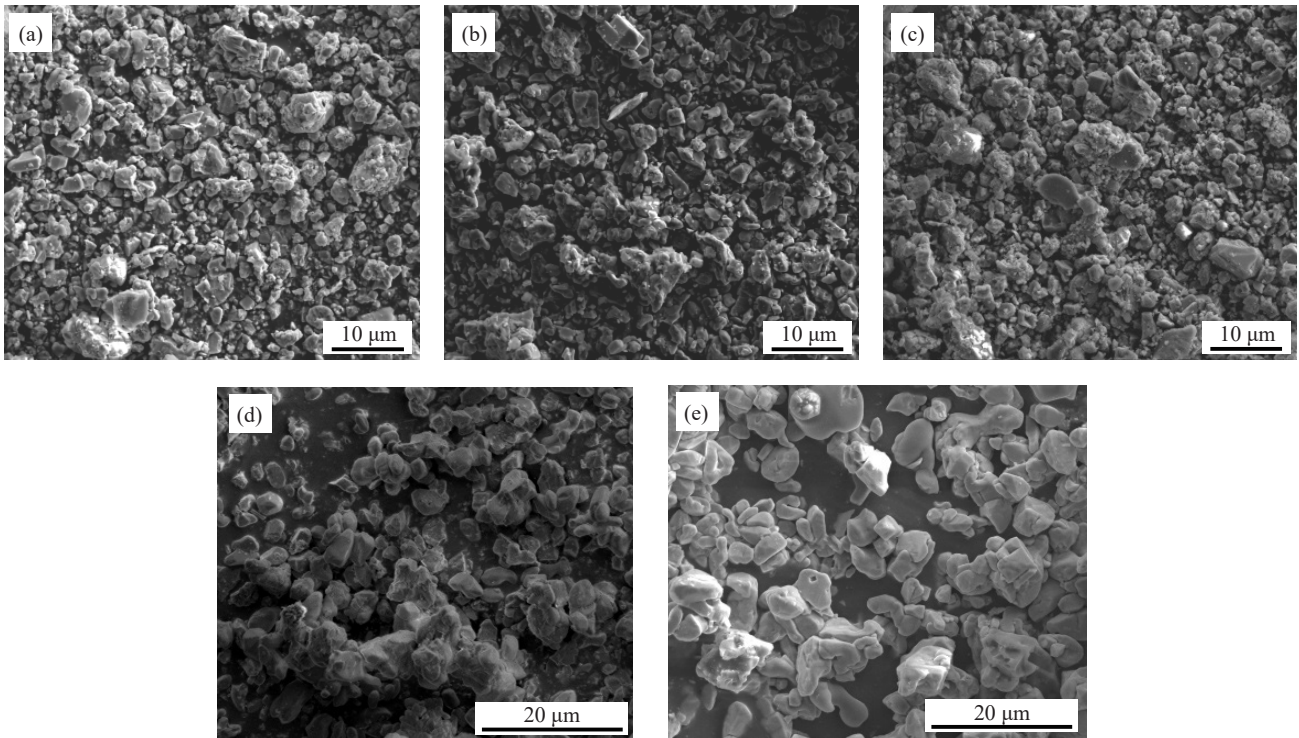


图2 不同Pr/Zr摩尔比时950 °C合成样品的SEM照片: (a) 0.03, (b) 0.04, (c) 0.05, (d) 0.06, (e) 0.07

Fig.2 SEM images of samples calcined at 950 °C with different Pr/Zr molar ratios: (a) 0.03, (b) 0.04, (c) 0.05, (d) 0.06, (e) 0.07

大($b^*/L^*=0.72, V=0.2613 \text{ nm}^3$), 而P5相对P4明显下降。实际上, 颜料晶胞体积及其在釉中的黄色饱和度均能从侧面反映 Pr^{4+} 在 ZrSiO_4 晶体中的掺杂率。 Pr^{4+} 是锆黄中的唯一着色离子^[12], 它在 ZrSiO_4 晶体中的含量越高, 样品的外观上呈色就越强, 即黄色饱和度 b^*/L^* 值越大。此外, 由于 Pr^{4+} 离子半径(0.09 nm)大于 Zr^{4+} 离子半径(0.079 nm), 当 Pr^{4+} 代替 Zr^{4+} 进入 ZrSiO_4 晶格后会引引起 ZrSiO_4 晶胞体积变大^[13]。纯 ZrSiO_4 晶胞参

数为 $a=b=0.66042 \text{ nm}, c=0.59796 \text{ nm}, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ, V=0.2608 \text{ nm}^3$ ^[14], 随着 Pr^{4+} 掺杂量提高, ZrSiO_4 晶胞体积偏离标准的程度也会加大。从图4也可发现, P4颜料在釉中的黄色饱和度最高, 而P1颜料在釉中的黄色饱和度最差。这表明适当增加 $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量能有效提高 Pr^{4+} 离子在 ZrSiO_4 晶体中的掺杂率, 但若用量过高, 会导致 ZrSiO_4 晶体溶解而引起相反效果, 这与图1和图2所示分析结果相互印证。

2.2 合成温度的影响

图5是Pr/Zr摩尔比为0.06($\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量为

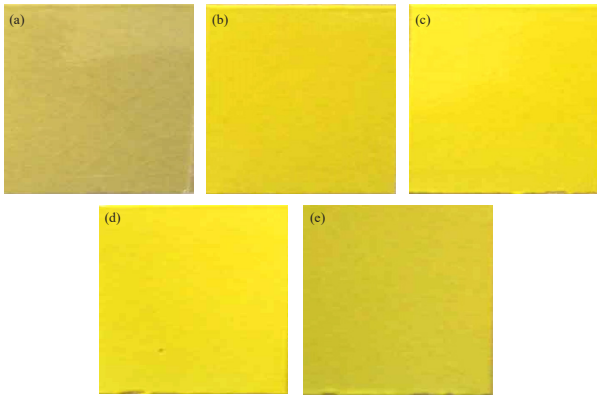


图4 不同Pr/Zr摩尔比时950 °C合成锆黄颜料釉板样品照片:
(a) 0.03, (b) 0.04, (c) 0.05, (d) 0.06, (e) 0.07

Fig.4 Photographs of glazes containing Pr-doped zircon yellow pigments calcined at 950 °C with different Pr/Zr molar ratios: (a) 0.03, (b) 0.04, (c) 0.05, (d) 0.06, (e) 0.07

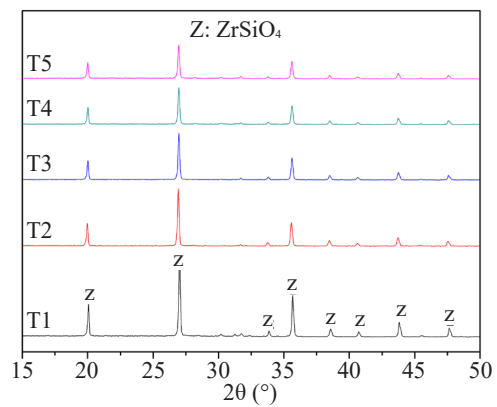


图5 不同温度下合成的锆黄颜料样品的XRD图谱
Fig.5 XRD spectra of samples calcined at different temperatures

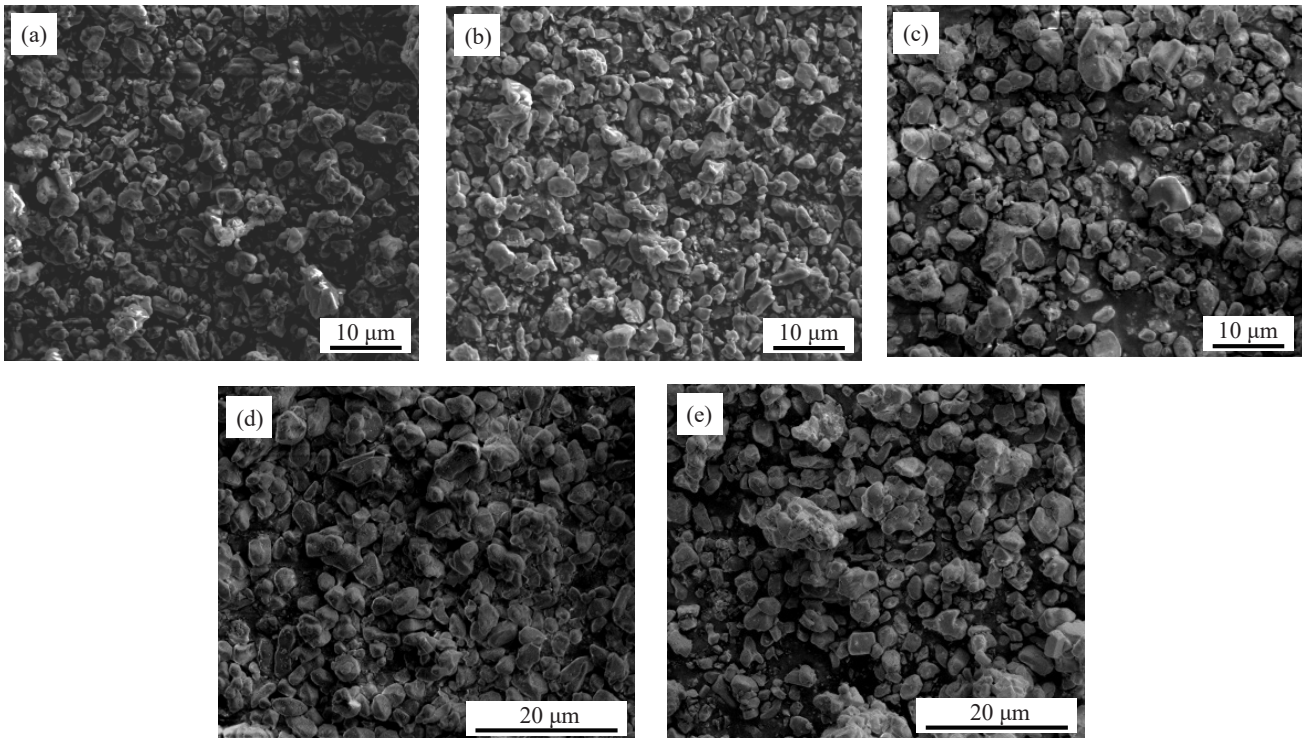


图6 不同温度下合成的锆黄颜料样品的SEM照片(Pr/Zr=0.06): (a) 830 °C, (b) 860 °C (c) 890 °C, (d) 920 °C, (e) 950 °C
Fig.6 SEM images of pigment samples calcined at different temperatures (Pr/Zr = 0.06):
(a) 830 °C, (b) 860 °C (c) 890 °C, (d) 920 °C, (e) 950 °C

0.03mol)时在不同煅烧温度下合成的镨黄颜料样品的XRD图谱。从图中可见, T1至T5样品均呈现明显的ZrSiO₄衍射峰, 未观察到明显的氧化镨晶相衍射峰, 表明Pr较好地固溶进入ZrSiO₄晶格。镨黄的合成温度范围很宽, 在较低的温度下便可合成ZrSiO₄晶相, 这主要是LiF矿化剂作用的结果。高温时, SiO₂首先与LiF反应生成SiF₄气体, 之后SiF₄与ZrO₂反应生成ZrSiO₄, 此过程降低了ZrSiO₄反应能, 使ZrSiO₄能在低温下合成^[15,16]。此外, 随反应温度下降, T1至T5样品的ZrSiO₄晶体衍射峰强度逐渐减弱, 这是由于煅烧温度降低, 晶相结晶程度下降所致。

图6是Pr/Zr摩尔比为0.06时在不同温度下煅烧合成的镨黄样品的SEM照片。对比T1至T5样品发现, 温度由950℃降至830℃, ZrSiO₄晶体形貌与粒度均有一定的程度的变化。在950℃合成的T1样品中存在大量粒径大于5μm的颗粒团聚体, 随着温度下降, 这种团聚体逐渐减少; 煅烧温度为890℃时, T3颜料样品颗粒分散性明显提高, 粒径主要分布在2~4μm范围内。合成温度进一步降低至860℃和830℃时, 得到的T4与T5样品已基本没有颗粒团聚现象。此外, 由于合成温度较低, ZrSiO₄晶体生长不完全, T4与T5样品的颗粒形貌呈现不规则状, 这会导致颜料的耐温性能下降。

图7显示了Pr/Zr摩尔比为0.06时合成温度对颜料体晶胞体积及其釉板样品黄色饱和度的影响。可见, 随煅烧温度由950℃下降至830℃, 颜料样品的晶胞体积逐渐上升, 说明Pr⁴⁺在ZrSiO₄晶体中的掺杂率逐渐提高; 但其在釉中的黄色饱和度并没有随合成温度下降而一直升高, 而是在890℃时出

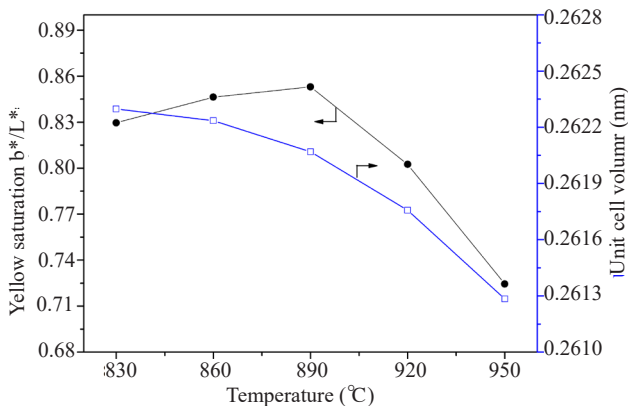


图7 Pr/Zr摩尔比为0.06时不同温度下合成颜料的晶胞体积和釉板样品的黄色饱和度

Fig.7 Unit cell volume of pigments synthesized at different temperatures with a Pr/Zr molar ratio of 0.06 and yellow saturation of the corresponding glaze samples

现最大值($b^*/L^* = 0.85$), 即T3颜料在釉中的黄色饱和度最佳。煅烧温度进一步降低至860℃和830℃时, 得到的T4与T5样品在釉中的黄色饱和度出现下降, 其原因可能是合成温度过低时, ZrSiO₄晶体生长不完全, 表面缺陷多, 导致颜料的耐温性下降, 在釉层中易被高温熔体腐蚀而使黄色饱和度下降, 这与图6和图8所示结果相符。

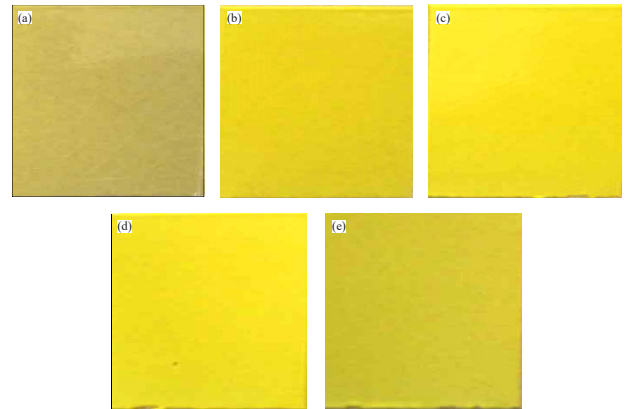


图8 不同温度下合成的镨黄颜料釉板样品照片:
(a) 830℃, (b) 860℃ (c) 890℃, (d) 920℃, (e) 950℃
Fig.8 Photographs of glaze samples with Pr-doped zircon yellow pigments synthesized at different temperatures:
(a) 830℃, (b) 860℃, (c) 890℃, (d) 920℃, (e) 950℃

3 结论

以PrCl₃·7H₂O为含镨原料, 通过液相共沉淀法成功制备出Pr掺杂ZrSiO₄黄色颜料(镨黄)。PrCl₃·7H₂O原料熔点低, 不但能促进Pr⁴⁺在ZrSiO₄晶体中充分扩散形成固溶体, 还能促进ZrSiO₄晶体生长, 提高颜料结晶度和稳定性。Pr掺杂量和合成温度对制备的镨黄颜料的黄色饱和度和显微形貌有明显影响。Pr掺杂量过少会导致镨黄颜料黄色饱和度不足, 而过量会导致镨黄颜料ZrSiO₄晶体部分熔融, 稳定性降低。适当降低合成温度能在一定程度上减小镨黄颜料颗粒粒径并提高颜料的黄色饱和度, 但合成温度过低将导致ZrSiO₄晶体生长不完全, 合成的镨黄颗粒不规则, 表面缺陷多, 影响颜料的稳定性。当Pr/Zr摩尔比为0.06、煅烧温度为890℃时, 制备的镨黄颜料表现出最高的黄色饱和度和良好的稳定性。

参考文献:

- [1] JETSUZO K, HIROO T. Zircon colors. III. Praseodymium yellow [J]. Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 1956, 5: 147-150.
- [2] 胡俊, 区卓琨, 郭武生. 浅谈陶瓷墨水的关键性能指标[J].

- 佛山陶瓷, 2012, (8): 1-4.
- HU J, QU Z K, GUO W S. Foshan Ceramics, 2012 (8): 1-4.
- [3]汪永清, 常启兵, 胡淑云, 等. 镨黄色料粒径对其色度的影响 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38(1): 63-67.
- WANG Y Q, CHANG Q B, HU S Y, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(1): 63-67.
- [4]翟新岗. 粒度对镨黄色料在透明釉中发色的影响 [J]. 陶瓷, 2007, (6): 32-33.
- ZAI X G. Ceramics, 2007 (6): 32-33.
- [5]曹坤武, 郭旭虹, 高彦峰, 等. Pr-ZrSiO₄ 颜料(镨钡黄)的两步法合成与表征 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(9): 984-990.
- CAO K W, GUO X H, GAO Y F, et al. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(9): 984-990.
- [6]BADENES J A, VICENT J B, LLUSAR M, et al. The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(7): 1413-1420.
- [7]MONTROYA N, ALARCÓN J. Microstructural evolution from praseodymium-containing zircon gels to Prx-ZrSiO₄ solid solutions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1255-1260.
- [8]ITO T. Formation of polycrystalline zircon ZrSiO₄ from amorphous silica and amorphous zirconia [J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 125(1): 223-228.
- [9]OZEL E, TURAN S. Production of coloured zircon pigments from zircon [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 1751-1757.
- [10]HILL K, LEHMAN R, SWILER D. Effects of selected processing variables on color formation in praseodymium-doped zircon pigments [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(9): 2177-2182.
- [11]VILMIN G, KOMARNENI S, ROY R. Lowering crystallization temperature of zircon by nanoheterogeneous sol-gel processing [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(10): 3556-3560.
- [12]张思远. 稀土离子4f轨道和配位体的共价行为研究 [J]. 科学通报, 1989, (24): 1868-1870.
- ZHANG S Y. Chinese Science Bulletin, 1989 (24): 1868-1870.
- [13]SHANNON R T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, 32(5): 751-767.
- [14]KANNO Y. Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(7): 2415-2420.
- [15]OCANA M, CABALLERO A, GONZALEZ-ELIPE A R, et al. The effects of the NaF flux on the oxidation state and localisation of praseodymium in Pr-doped zircon pigments [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 641-648.
- [16]SHOYAMA M, MATSUMOTO N, HASHIMOTO T, et al. Sol-gel synthesis of zircon-effect of addition of lithium ions [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(19): 4821-4828.