第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190669

机械激活制备硅酸锆包覆硫硒化锌隔热色料

张　缇，王燕民，潘志东

(华南理工大学材料科学与工程学院，广州 510640)

摘　要：采用先均质分散以机械激活经溶胶–凝胶法合成的硅酸锆($ZrSiO_4$)包覆层前驱体和以共沉淀法合成的 ZnS_xSe_{1-x} 隔热色料前驱体，低温煅烧后，原位制备了 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料。分析了包覆色料的化学结构、颗粒形貌、热稳定性、呈色及耐酸/耐碱性，并探讨了其形成机理，评估了涂覆包覆色料的近红外反射瓷砖的隔热效果。结果表明：对合成的 $ZrSiO_4$ 前驱体进行机械激活，提高了其反应活性和均匀性，并降低了其析晶活化能，从而有利于降低 $ZrSiO_4$ 的后续结晶温度。在原位包覆过程中，$ZrSiO_4$ 包覆层晶体的形成与 ZnS_xSe_{1-x} 色料的合成可同时发生，再经低温(700 ℃)煅烧的 $ZrSiO_4$ 晶粒逐渐长大并致密化，实现了对 ZnS_xSe_{1-x} 色料颗粒的原位致密包覆。制备的 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料具有优异的颜色、高温热稳定性及化学稳定性。与白色底釉陶瓷砖相比，涂覆了包覆色料的 NIR 反射瓷砖釉面可吸收较少的能量和 NIR 辐射，使得瓷砖表面温度降低，具有优良的隔热效果。

关键词：硫硒化锌色料；硅酸锆；机械激活；原位包覆；隔热；近红外反射
中图分类号：TQ174.4+5　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–0877–10
网络出版时间：2020–03–24



Preparation of Zircon Encapsulated Zinc Selenosulfide Pigment for Thermal Insulation

ZHANG ti, *WANG yanmin*, *PAN zhidong*
(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To ensure the color, near-infrared (NIR) reflectance as well as the thermal and chemical stabilities of zinc selenosulfide (ZnS_xSe_{1-x}) pigment, co-precipitated ZnS_xSe_{1-x} precursors were *in–situ* encapsulated with mechanically activated zircon ($ZrSiO_4$) precursors by homogeneous mixing and subsequent sintering at a lower temperature. The structure, morphology, thermal stability and chromatic property of ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ encapsulated pigment were investigated, and the thermal insulation property of ceramic tiles coated with ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ pigment was evaluated. The results show that mechanical activation can improve the activity and homogeneity of $ZrSiO_4$ precursor, thus reducing the activation energy of $ZrSiO_4$ crystallization and facilitating the formation of $ZrSiO_4$ at a lower temperature. The crystal formation of activated $ZrSiO_4$ precursors occurs simultaneously with the synthesis of ZnS_xSe_{1-x} pigment, and $ZrSiO_4$ grains are formed *in–situ* on the pigment particle surfaces. $ZrSiO_4$ grains gradually grow up and densely encapsulate ZnS_xSe_{1-x} pigment during subsequent sintering at a lower temperature (*i.e.*, 700 ℃). The ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ encapsulated pigment possesses the superior chromatic property, thermal and chemical stabilities as well. Compared to white ceramic tiles, ceramic tiles coated with ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ pigment absorb less NIR radiation (energy), thus exhibiting a lower surface temperature and a good thermal insulation property.

Keywords: zinc selenosulfide pigment; zircon; mechanical activation; *in-situ* encapsulation; insulation; near-infrared reflectance

硫硒化锌(ZnS_xSe_{1-x})色料为环境友好型隔热无机色料[1–2]，具有近红外(Near-infrared，NIR)反射率高、光学带隙及色彩可调诸优点，但当使用温度超过 550 ℃时，其在空气中已极易氧化。即便将其加入到陶瓷釉料或熔块中使用，当温度超过 900 ℃时，其色彩和功能性亦不稳定。因此，为了保证其色彩、

收稿日期：2019–10–10。　　修订日期：2019–11–03。
基金项目：广东省应用型科技研发专项资金(2015B090927002)；佛山市重大科技项目(2016AG101415)；中国博士后科学基金项目(2017M622685)；广东省“扬帆计划”创新创业团队项目(2016YT03C327)。
第一作者：张　缇(1985—)，女，博士研究生。
通信作者：王燕民(1956—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–10–10.　　**Revised date:** 2019–11–03.
First author: ZHANG Ti (1985–), female, Doctoral candidate.
E-mail: zhangticanty@163.com
Correspondent author: WANG Yanmin (1956–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangym@scut.edu.cn

功能性、高温热稳定性和化学稳定性、以及避免与熔融材料(如陶瓷釉料、熔块或助烧剂)之间发生反应，可采用的主要有效途径是在色料表面包覆一层无定形(如玻璃)或无机晶体基质，通过形成异晶包覆方式使之与外部环境隔离保护色料发色团和功能性。但目前未见有异晶包覆 ZnS_xSe_{1-x} 隔热无机色料的相关研究报道。

研究表明：通过采用具有高折射率的材料，如 ZnO(n=1.9)[3]、SiO_2(n=1.45)[4]或 ZrO_2(n=2.05~2.18)[5]对无机色料进行包覆，可达到不影响其色彩性质并提高热稳定性的效果；但采用 SiO_2 包覆色料仅能将色料的热稳定性提高 50~100 ℃。硅酸锆($ZrSiO_4$)具有优异的抗热震性、化学稳定性及高折射率(n=1.93~2.01)，是一种较为理想的色料包覆材料[6]。而 $ZrSiO_4$ 的合成温度往往高达 800~1 400 ℃[7]，因此，若要实现 $ZrSiO_4$ 对 ZnS_xSe_{1-x} 隔热无机色料的有效包覆，需在较低温度下合成 $ZrSiO_4$，使得 $ZrSiO_4$ 晶体形成与色料合成过程可同时发生，以实现包覆层对色料颗粒的原位致密包覆。机械激活是一种软机械力化学方法[8]，是指通过机械激活物质前驱体来提高其反应活性，以降低后续合成温度和加速反应过程。目前，采用机械激活辅助固相法[9]、溶胶–凝胶法[10]等已制备出多种先进的功能性陶瓷材料[11−12]。可以通过机械激活制备 $ZrSiO_4$ 原位包覆层前驱体，以减小其颗粒粒径、增加颗粒表面能，从而有利于降低随后 $ZrSiO_4$ 晶体的结晶温度[10]。

采用先均质分散以机械激活经溶胶–凝胶法合成的 $ZrSiO_4$ 包覆层前驱体和以共沉淀法合成的 ZnS_xSe_{1-x} 隔热色料前驱体，再经低温煅烧后，原位制备了 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料。分析了包覆色料的化学结构、颗粒形貌、热稳定性、呈色及耐酸/耐碱性，探讨了其形成机理，评估了涂覆 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的近红外反射瓷砖的隔热效果。

1 实验

1.1 原料

采用分析纯氟化锂(LiF)、氧氯化锆($ZrOCl_2·8H_2O$)、硅酸四乙酯($Si(OC_2H_5)_4$，TEOS)、乙醇(CH_3CH_2OH)、片状氢氧化钠(NaOH)、硫化钠($Na_2S·9H_2O$)、硫酸锌($ZnSO_4·7H_2O$)、硫酸铜($CuSO_4·5H_2O$)、硫酸铟($In_2(SO_4)_3$)和硒粉(Se)为原料。盐酸(HCl，35%(质量分数)~37%)、氨水($NH_3·H_2O$，25%~28%)用于调节 pH 值。

1.2 $ZrSiO_4$ 包覆前驱体的制备

先称取 9.67 g $ZrOCl_2·8H_2O$ 溶于 30 mL 去离子水中形成均匀溶液，再将 7.50 g TEOS 加入到 30 mL 的乙醇–水溶液中，均化后加于前一溶液，得到前驱体溶液。在前驱体溶液中加入 0.23 g LiF，并置于 SDF–400 型高速分散机中以 1 200 r/min 的速率搅拌 2 h 进行预水解。预水解完成后，在前驱体溶液中逐滴加入 2 mol/L 的氨水以调节 pH 值，直至形成凝胶。将所得凝胶放入烘箱中于 90 ℃干燥 12 h 得到干胶。以干胶为原料、乙醇为溶剂，配置成固含量为 30%(质量分数)的悬浮液。将悬浮液倒入 W–0.1 型介质搅拌磨进行机械激活。采用珠径为 0.3~0.4 mm 的钇稳定氧化锆珠为研磨介质，介质体积填充率为 80%(体积分数)，搅拌磨转速为 1 500 r/min。机械激活完成后，得到 $ZrSiO_4$ 包覆层前驱体。

1.3 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的制备

先称取 28.76 g 的 $ZnSO_4·7H_2O$，溶于 400 mL 去离子水，搅拌形成溶液 A。将 47 g NaOH 和 5.13 g Se 粉溶解在 500 mL 温度为 80 ℃的去离子水中，再与 176 mL 浓度为 2 mol/L 的 $Na_2S·9H_2O$ 溶液混合，得到溶液 B。将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中进行共沉淀反应(80 ℃恒温搅拌 2 h)。反应完成后得到 ZnS_xSe_{1-x} 色料前驱体。采用 D–500 型高剪切均质分散乳化机将 ZnS_xSe_{1-x} 色料前驱体与 $ZrSiO_4$ 包覆层前驱体分散并均匀混合包覆，转子型号为 MR 20，转速为 20 000 r/min。均质分散包覆完成后的前驱体在 90 ℃干燥 10 h。干燥后的粉末在玛瑙研钵中研磨，倒入陶瓷坩埚中压制成饼状，在 700 ℃热处理 60 min (N_2 气氛，加热速率为 5 ℃/min)。热处理后的粉末样品进行酸洗、水洗和干燥后，得到 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料。

1.4 样品表征

用 BT-9300S 型激光粒度分析仪分析样品的粒度。用 PW-1710 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。用 EVO-18 型扫描电子显微镜分析样品的微观形貌。用 JEM-2100F 型透射电子显微镜拍摄了高分辨率透射电镜图像(HR-TEM)和选区电子衍射图(SAED)。用 VERTEX 33 型 Fourier 变换红外光谱仪分析样品的红外光谱。用 AVANCE III HD 400 型液体超导核磁共振谱仪分析样品的 ^{29}Si 光谱。用 STA449C 型同步热分析仪分析样品的热性能；用 Color Premier 8200 型色度计测量样品的 $L^*a^*b^*$ 颜色参数。用 LAMBDA 950 型紫外–可见–近红外光谱仪测量样品的漫反射光谱。为了评估包覆色料的隔热

效果，将其应用在高温素烧、低温釉烧的二次烧成陶瓷釉面砖上，用自制的热像分析及温度分布测试实验装置来测试和评估陶瓷砖的热反射性能[2]，用 FLIR C2 型便携式红外热像仪记录瓷砖样品表面温度分布。为了测试包覆色料耐酸、耐碱、耐水性和耐有机溶剂的性质，按照 JGJ 134—2001[13]标准，分别配制了浓度为 6%的 HNO_3、NaOH、C_2H_5OH 溶液以及去离子水，将包覆色料样品分别放置于酸、碱、水或乙醇中在磁力搅拌器搅拌下处理 1 h。然后过滤样品，用蒸馏水洗涤，干燥并称重。评估不同溶液处理后样品的色度坐标并与未经处理的原始样品进行对比，用ΔE 表示不同色料样品之间的总色差：

$$\Delta E=\sqrt{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2} \tag{1}$$

根据 Kissinger 模型[14]计算 $ZrSiO_4$ 包覆前驱体的析晶活化能：

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\phi}\right)=-\frac{E}{RT_m}+\ln\frac{E}{RA} \tag{2}$$

式中：T_m 为 DSC 峰值温度；E 为加热速率；A 为析晶活化能；R=8.314 J/mol 为气体常数；A 为指前因子。样品的 NIR 日光反射率(R^*)及总日光反射率(Total solar reflectance，TSR)(R^T)根据 ASTM G159–98 标准[15]进行计算：

$$R^*=\frac{\int_{700}^{2500}r(\lambda)i(\lambda)\mathrm{d}(\lambda)}{\int_{700}^{2500}i(\lambda)\mathrm{d}(\lambda)} \tag{3}$$

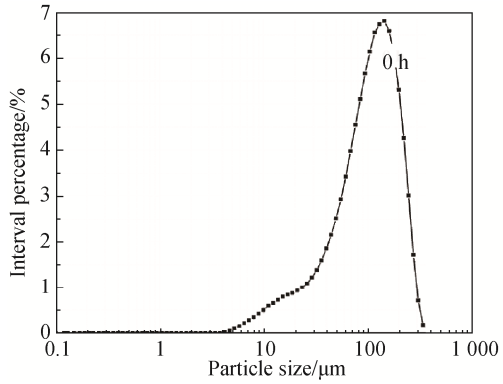
$$R^T=\frac{\int_{400}^{2500}r(\lambda)i(\lambda)\mathrm{d}(\lambda)}{\int_{400}^{2500}i(\lambda)\mathrm{d}(\lambda)} \tag{4}$$

式中：$r(\lambda)$ 为光谱反射率($W\cdot m^{-2}$)；$i(\lambda)$ 为 ASTM G159—98 标准的日光谱辐照度。

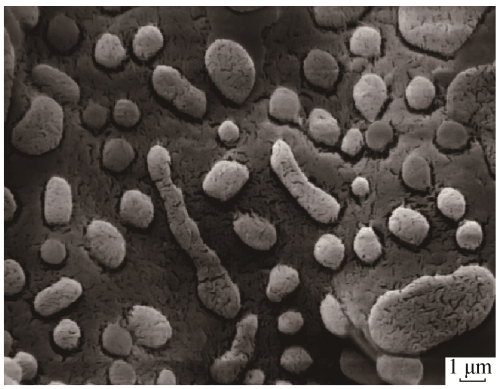
2　结果与讨论

2.1　$ZrSiO_4$ 包覆前驱体

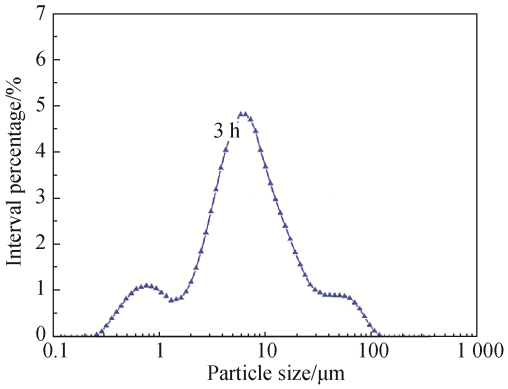
在未经和经不同时间下机械激活所得到的 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的粒度分布图和 SEM 照片如图 1 所示。未经机械激活处理的 $ZrSiO_4$ 前驱体颗粒较大，中位径为 101.50 μm；当机械激活时间为 1 和 6 h 时，中位径减小至 7.41 和 2.71 μm；当延长机械激活时间至 9 h 时，粉体的中位径为 0.43 μm。由图 1 可知，$ZrSiO_4$ 前驱体粉末粒径随机械激活时间的延长而明显减小。



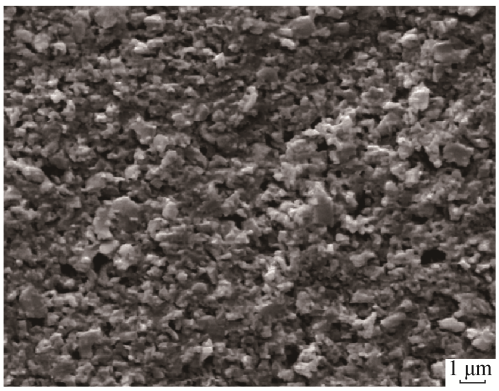
(a) Particle size distribution of unactivated precursor



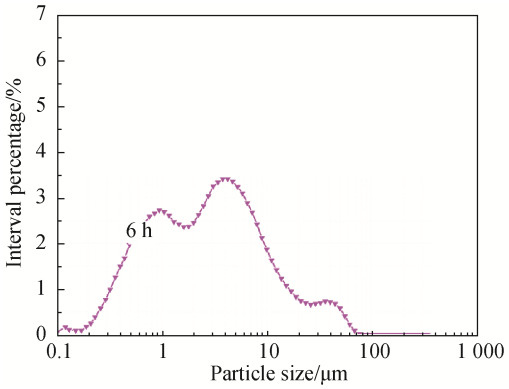
(b) SEM photograph of unactivated precursor



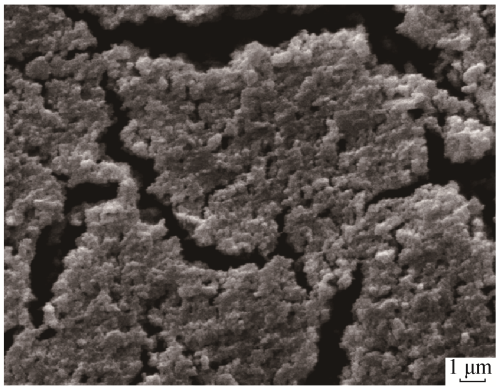
(c) Particle size distribution of precursor activated for 3 h



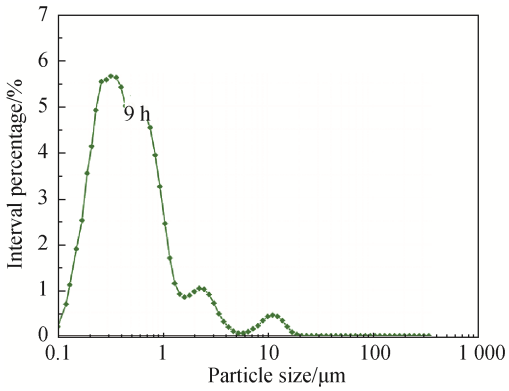
(d) SEM photograph of precursor activated for 3 h



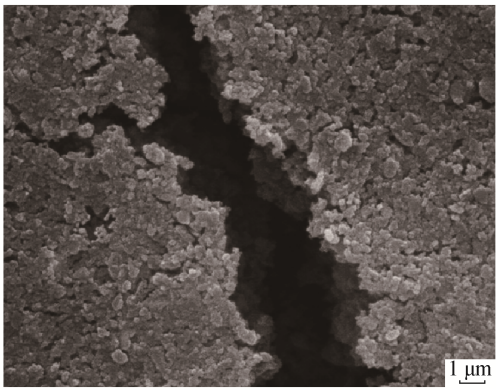
(e) Particle size distribution of precursor activated for 6 h



(f) SEM photograph of precursor activated for 6 h



(g) Particle size distribution of precursor activated for 9 h



(h) SEM photograph of precursor activated for 9 h

图 1　在未经和经不同时间下机械激活所得到 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的粒度分布图和 SEM 照片

Fig. 1　Particle size distributions and SEM micrographs of $ZrSiO_4$ precursor powders unactivated and activated at different time

在未经和经不同时间下机械激活所得到的 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的 ^{29}Si-NMR 谱如图 2 所示。由图 2 可知，未经机械激活处理的 $ZrSiO_4$ 前驱体谱线中出现了 Q^3 基团(~-100×10^{-6})、Q^4 基团(~-110×10^{-6})以及 TEOS 中的 Q^2 基团谱峰[16]。但是，随机械激活时间的延长，$ZrSiO_4$ 前驱体粉末中 ^{29}Si-NMR 谱线的强峰逐渐向~100×10^{-6}(Q^3 基团)处移动，表明硅酸盐的架状或三维骨架结构开始向二维结构转变。机械激活破坏了溶胶–凝胶水解缩聚反应完成后形成的四环体$[SiO_4]^{4-}$中的—Si—O 结构，将四重环转化为更开放的环结构。

已知，$[SiO_4]^{4-}$四面体单元通过桥接氧原子共价键合。采用 Gaussian least-square 拟合计算出了硅酸盐网络的 Si—O—Si 连接度(见表 1)。比较不同机械激活时间样品的 Q^n 数量及每个 Si—O—Si 四面体的平均桥氧数可知，随机械激活时间的增加，$ZrSiO_4$ 前驱体中 Si—O—Si 网络的平均连接性降低，说明机械激活预处理破坏了其共价网络，使得部分 Si—O—Si 桥连断裂并产生非桥连氧原子，导致硅酸盐网络的平均连接性降低，因此，提高了 $ZrSiO_4$ 前驱体反应活性和均匀性，可在较低的后续热处理温度(即，700 ℃)下促进$[SiO_4]^{4-}$与 Zr^{4+}的反应，形成 $ZrSiO_4$ 晶体。

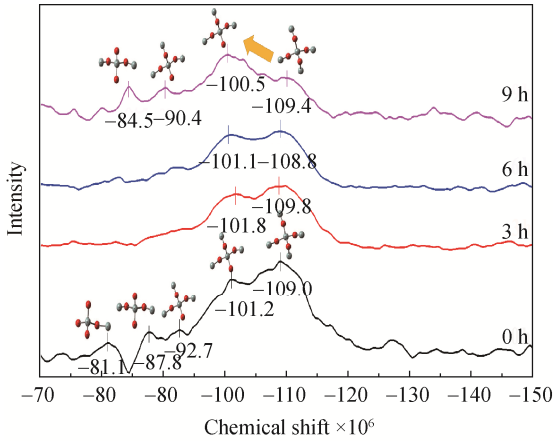


图 2　在未经和经不同时间下机械激活所得到 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的 ^{29}Si–NMR 谱

Fig. 2　^{29}Si NMR spectra of $ZrSiO_4$ precursor powders unactivated and activated at different time

表 1　^{29}Si–NMR 谱 Gaussian least–square 拟合得出的物质硅分数

Table 1　Fractions of silicon species Q^n obtained from least–square fittings of ^{29}Si NMR spectra

Activated time/h	$I(Q^4)$	$I(Q^3)$	$I(Q^2)$	$I(Q^1)$	Si–O–Si bridges per tetrahedron
0	0.55	0.41	0.02	0.02	3.49
3	0.50	0.45	0.02	0.03	3.43
6	0.42	0.52		0.07	3.31
9	0.22	0.55	0.16	0.07	2.92

图 3a~图 3c 为未经和经不同时间下机械激活所得到的 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的的 DSC 曲线。将图 3a~图 3c 中的升温速率和相应析晶峰所对应的温度代入式(2)中得到 $\ln(T_m^2/)$ 与 $1/T_m$ 的关系曲线，如图 3d 所示。利用线性回归求出斜率，得出未经机械激活的 $ZrSiO_4$ 前驱体析晶活化能为 389.245 kJ/mol，当机械激活时间增加至 3 和 9 h 时，$ZrSiO_4$ 前驱体析晶活化能分别降至 285.160 和 262.122 kJ/mol。

上述结果表明：对合成的 $ZrSiO_4$ 前驱体进行机械激活降低了其析晶活化能，从而有利于降低了 $ZrSiO_4$ 的后续结晶温度，这也将有利于 $ZrSiO_4$ 包覆层晶体的形成与 ZnS_xSe_{1-x} 色料的合成同时发生。在后续的低温煅烧过程中，可使 $ZrSiO_4$ 晶粒逐渐长大并致密化，以实现对色料颗粒的原位致密包覆，进而保证 ZnS_xSe_{1-x} 色料的色彩及隔热效果。

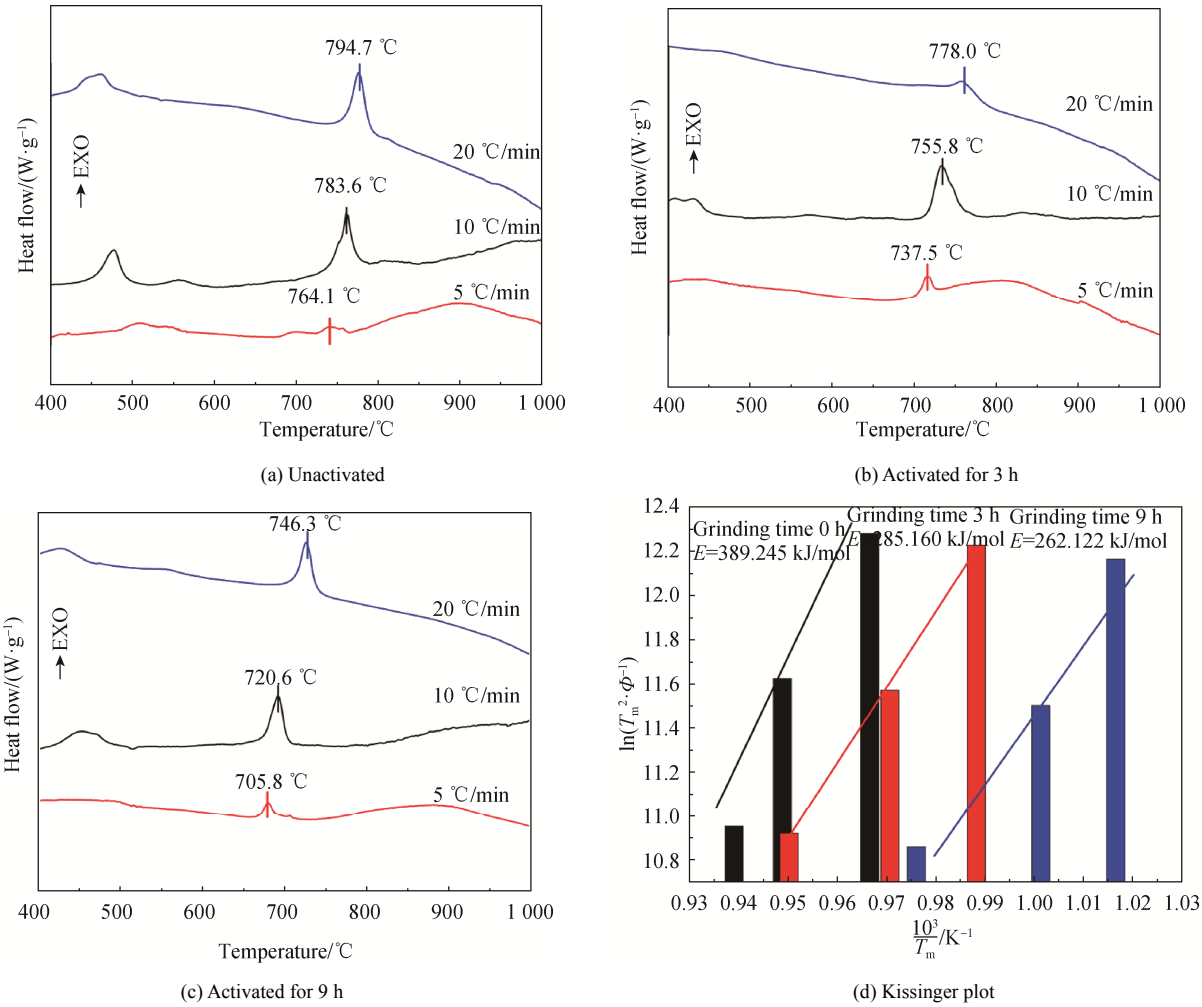


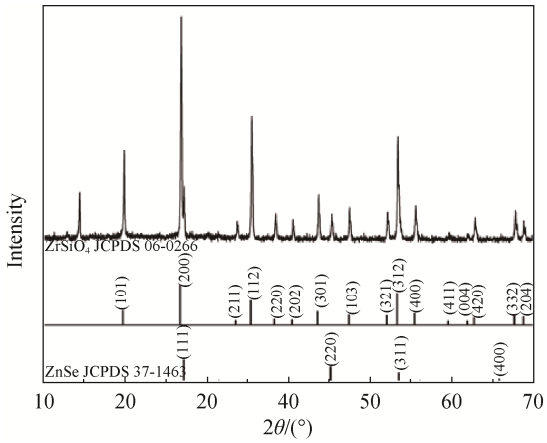
图 3　在不同升温速率下测量的 $ZrSiO_4$ 前驱体粉末的差热图和非等温析晶 Kissinger 图

Fig. 3　DSC curves and Kissinger plots for non–isothermal crystallization of $ZrSiO_4$ precursor powders measured at different heating rates

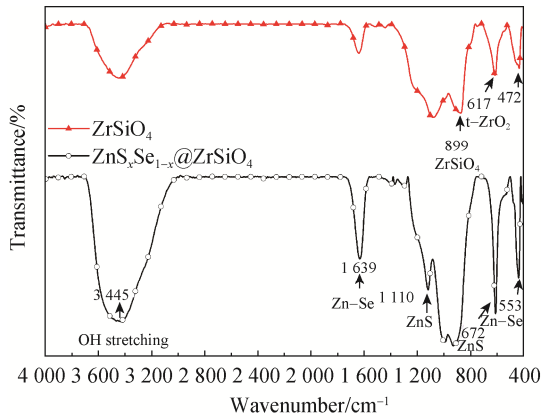
2.2　ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料

图 4 为经 700 ℃温度下热处理后的 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 XRD 谱和 FTIR 光谱。由图 4a 可知，包覆色料中的主晶相为 $ZrSiO_4$(JCPDS 卡号 06–0266)。此外，还出现了少量的 ZnSe(JCPDS 卡号 37–1463)衍射峰，这表明，包覆过程并不会改变 ZnS_xSe_{1-x} 色料中的晶体结构。研究表明[1–2]，ZnS_xSe_{1-x} 色料中的主晶相为具有闪锌矿结构的硒化锌，空间群为 F–43m(216)，反应过程如下：

$$3Se + 6NaOH \triangleq 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O \quad (5)$$



(a) XRD pattern



(b) FTIR spectra

图 4 经 700 ℃热处理后 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 XRD 谱和红外光谱

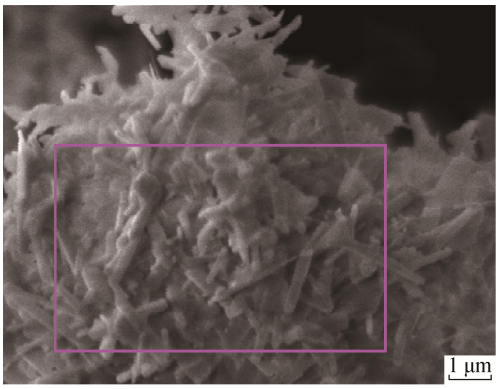
Fig. 4 XRD pattern and FTIR spectra of ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ encapsulated pigment sintered at 700 ℃

$$2ZnSO_4 + Na_2S + Na_2Se \xrightarrow{\Delta} ZnS\downarrow + ZnSe\downarrow + 2Na_2SO_4 \quad (6)$$

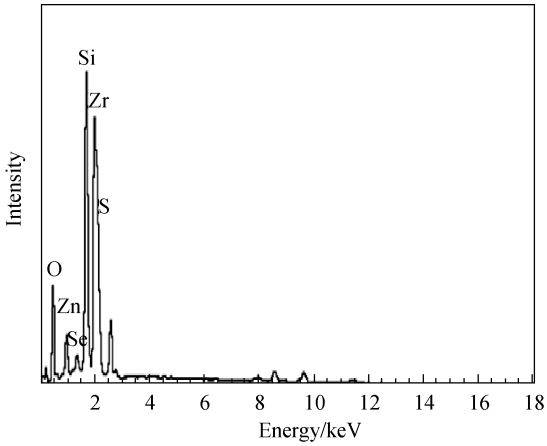
$$ZnS + ZnSe \xrightarrow{Sintering} Zn(S_xSe_{1-x}) \quad (7)$$

在 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 FTIR 光谱中(见图 4b)，出现了对应于 Si—O—Zr 键合的特征吸收峰(899 cm^{-1} 波数处)[17]、ZnS 的特征主峰(1 110 和 672 cm^{-1} 波数处)[18]和 Zn–Se 振动吸收峰(553 和 1 639 cm^{-1} 波数处)。由 XRD 和 FTIR 结果可知，在 700 ℃热处理后 ZnS_xSe_{1-x} 色料形成稳定固溶体，在 ZnS_xSe_{1-x} 色料表面形成了 $ZrSiO_4$ 原位包覆层。

微观结构是决定包覆色料颜色性能和化学稳定性的尤为重要因素之一。包覆层越致密，包覆色料的颜色性能和化学稳定性越好。经 700 ℃热处理后 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 SEM 照片和 EDS 光谱如图 5 所示。由图 5a 可知，在 ZnS_xSe_{1-x} 色料颗粒上形成了均匀的 $ZrSiO_4$ 原位包覆层。



(a) SEM micrograph



(b) EDS spectrum

图 5 经 700 ℃热处理后 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 SEM 照片和 EDS 光谱

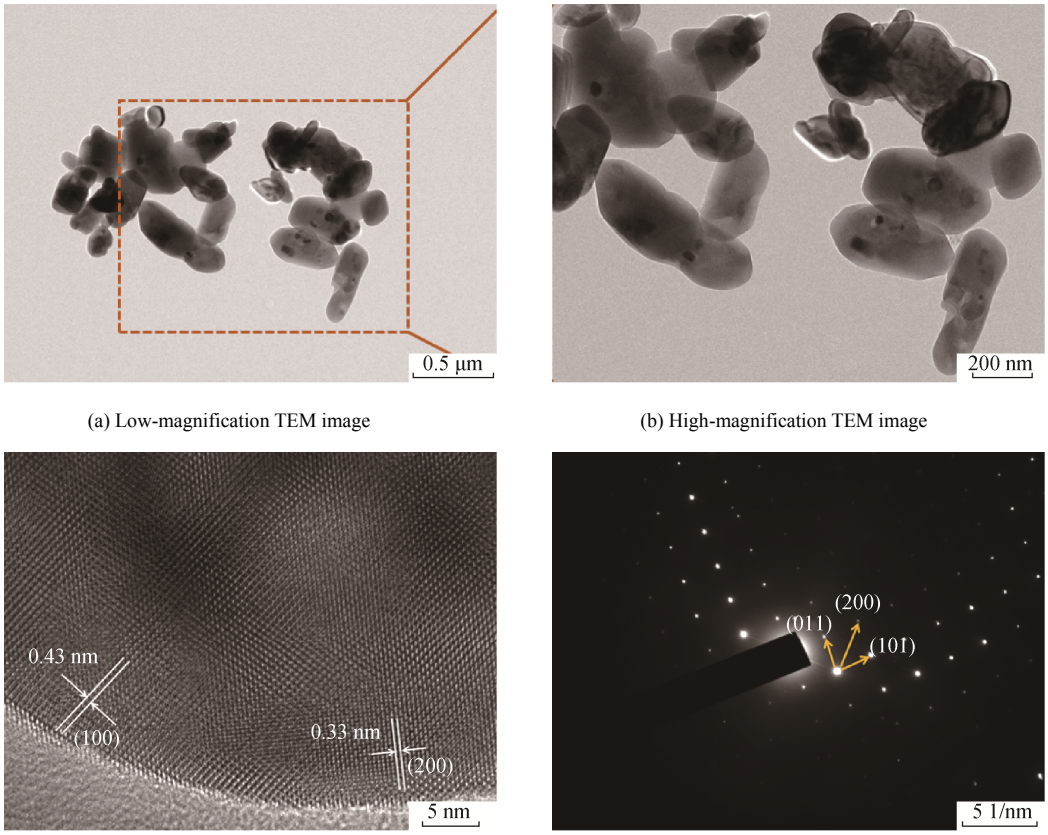
Fig. 5 SEM micrograph and EDS spectrum of ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ encapsulated pigment sintered at 700 ℃

图 6 为经 700 ℃温度下热处理后 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 TEM、HR-TEM 照片和 SAED 图。由图 6 可见，ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料颗粒的形态明显不规则，具有不同形状和尺寸的颗粒聚集(见图 6a)，这与 SEM 测试结果相一致。

图 6b 中 HR-TEM 照片为对应于 $ZrSiO_4$ 包覆层晶面的有序条纹，其晶面间距约为 0.43 和 0.33 nm，接近于 $ZrSiO_4$ 晶体中(100)和(200)的晶格间距(JCPDS 卡号 06–0266)。图 6c 中的 SAED 谱衍射斑表明包覆层为单晶，衍射晶面为 $ZrSiO_4$ 晶体的(011)、(200)和(101)晶面，这表明，色料包覆层由高结晶度的 $ZrSiO_4$ 晶粒所组成。

根据以上测试表明，在 700 ℃热处理后，ZnS_xSe_{1-x} 色料纳米颗粒分布在 $ZrSiO_4$ 包覆层中。EDS 结果也表明，ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料中的

主要成分是 Si、O、Zr、Zn、S 和 Se 元素(见图 5b)。经 700 ℃热处理后，ZnS_xSe_{1-x} 色料被 $ZrSiO_4$ 原位包覆，封闭的包覆层结构为 ZnS_xSe_{1-x} 色料提供了必要的保护。



(a) Low-magnification TEM image　　(b) High-magnification TEM image

(c) HR-TEM image　　(d) SAED pattern

图 6　经 700 ℃热处理后 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的 TEM、HR-TEM 照片和 SAED 图

Fig. 6　TEM images, HR-TEM image and SAED pattern of ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ encapsulated pigment sintered at 700 ℃

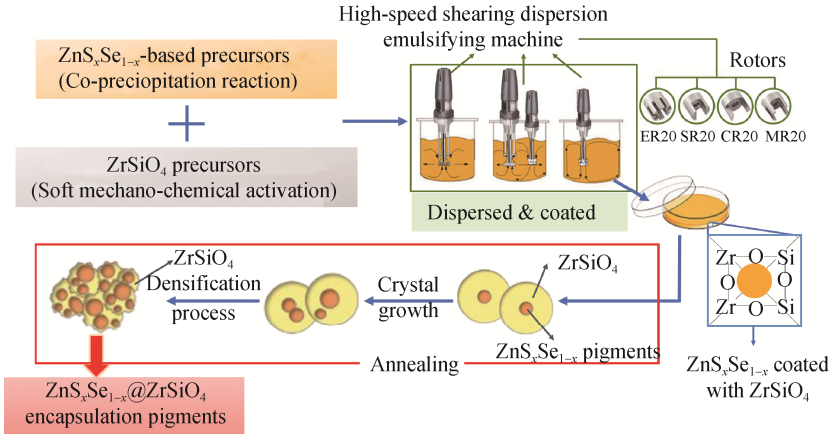


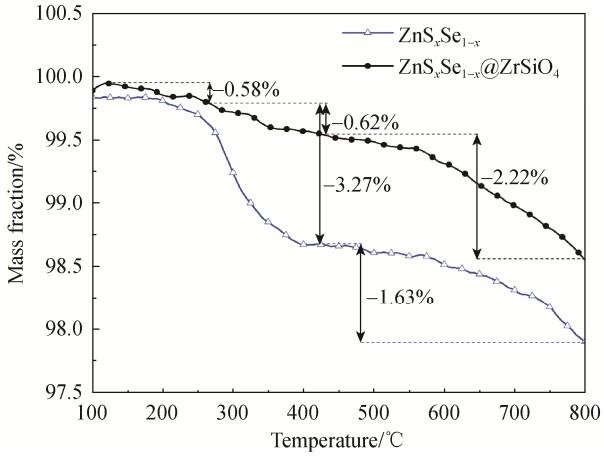
图 7　$ZrSiO_4$ 原位包覆 ZnS_xSe_{1-x} 色料的形成机理

Fig. 7　Mechanism diagram for the formation of $ZrSiO_4$ *in–situ* encapsulated ZnS_xSe_{1-x} pigment

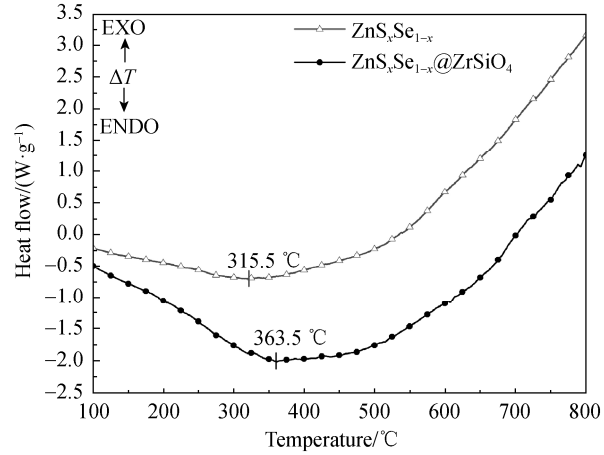
$ZrSiO_4$ 原位包覆 ZnS_xSe_{1-x} 色料的形成过程如图 7 所示。将 ZnS_xSe_{1-x} 色料前驱体与 $ZrSiO_4$ 包覆前驱体进行高剪切均质分散的包覆后，ZnS_xSe_{1-x} 色料颗粒上形成了均匀的 $ZrSiO_4$ 原位包覆层。包覆色料前驱体干燥后，ZnS_xSe_{1-x} 色料前驱体色剂基团分布在 Si—O—Zr 的三维网络结构中。在热处理过程中，ZnS_xSe_{1-x} 色料晶体颗粒逐渐长大，并且在 ZnS_xSe_{1-x} 色料表面上原位形成了 $ZrSiO_4$ 晶粒。$ZrSiO_4$ 晶粒逐渐长大并形成致密的包覆层结构，得到 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料。

2.3 包覆色料的热稳定性、呈色及耐酸/耐碱性

热稳定性是评估包覆色料性能的重要参数之一。未包覆的 ZnS_xSe_{1-x} 色料和 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的热分析图谱如图 8 所示。比较两者的 TG–DSC 曲线可知，ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的起始吸热温度比未包覆的 ZnS_xSe_{1-x} 色料高出了 48 ℃。这说明，对 ZnS_xSe_{1-x} 色料进行包覆后阻止了其热分解。ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料受热分解后减小的样品质量小于未包覆的 ZnS_xSe_{1-x} 色料，表明 ZnS_xSe_{1-x} 色料的热稳定性在 $ZrSiO_4$ 原位包覆后，得到了有效地提高。



(a) TG curves of samples



(b) DSC curves of samples

图 8 ZnS_xSe_{1-x} 和 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 色料的 TG–DSC 曲线

Fig. 8 TG–DSC curves of ZnS_xSe_{1-x} and ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ pigment

另外，测试了 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料耐酸、耐碱、耐水性和耐有机溶剂的性质，经不同溶液处理前后的 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料均为亮黄色，颜色参数如表 2 所示。未处理的 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料 L^*值为 84.07，在不同的溶液处理环境中，样品的 L^*值略微增加，说明不同溶液处理均降低了 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料的颜色强度。但是所有样品的 ΔE 值都很小，表明所制备的 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料具有良好的化学耐受性和着色稳定性。

表 2 经不同溶液处理前后的包覆色料颜色参数

Table 2 Color coordinates of encapsulated pigment treated in different solutions

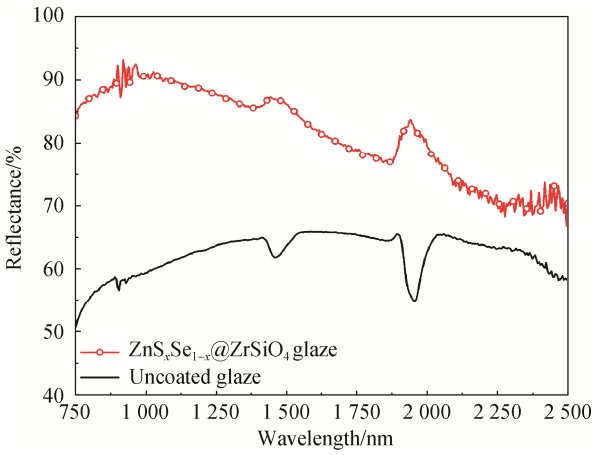
Different solutions	L^*	a^*	b^*	ΔE
Before treatment	84.07	–1.89	29.53	
H_2O	84.38	–1.36	29.36	1.08
HNO_3	85.63	–0.67	28.47	2.25
NaOH	85.06	–0.99	28.95	1.38
C_2H_5OH	84.82	–0.99	29.28	1.17

2.4 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ NIR 反射瓷砖的隔热效果

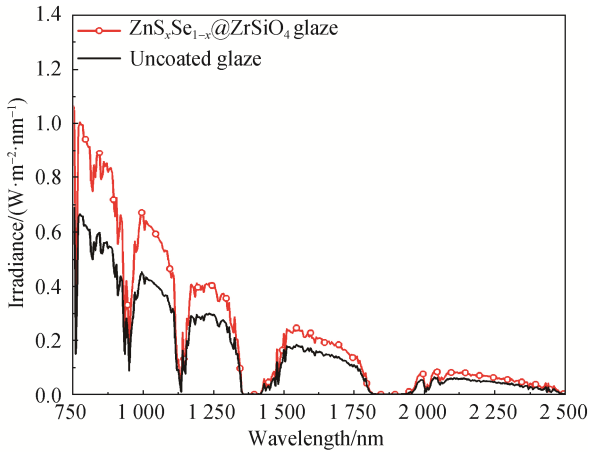
NIR 反射瓷砖的制备根据高温素烧、低温釉烧的二次烧成工艺。先在 1 100~1 200 ℃进行坯体素烧，然后施 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 色料配制的 NIR 反射釉层后再在 1 050~1 150 ℃温度下进行釉烧。

对比了涂覆有白色底釉的陶瓷砖和 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料釉面样品的 NIR 反射性能，如图 9 所示。白色底釉陶瓷砖在 NIR 波长范围(700~2 500 nm)内反射性能明显较差。这是因为涂覆的白色底釉为哑光釉，具有较低的反射率[19]。ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面样品的 NIR 日光反射率为 87.61%，TSR 为 70.20%，表明 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面瓷砖具有优异的 NIR 反射性能，高于白色底釉样品的 60.07%。测试结果表明，ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 瓷砖的 NIR 反射性能明显优于白色底釉陶瓷砖。

将 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ NIR 反射瓷砖样品置于红外灯照射下，利用红外图像进行隔热效果评估。在红外灯照射 10 min 后，白色底釉陶瓷砖吸收最多的红外辐射，表面温度升高至 50.1 ℃。在 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面瓷砖样品(色料涂覆次数为 1、3、5 次)中，随着涂覆次数增加，釉面的表面温度逐步降低，说明釉面样品的隔热效果随涂覆次数增加而提升。ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面瓷砖具有优良的隔热效果，与白色底釉陶瓷砖相比，涂覆了包覆色料的 NIR 反射瓷砖釉面可吸收较少的能量和 NIR 辐射，使得瓷砖表面温度降低(见表 3)。



(a) NIR reflectance



(b) Solar reflectance

图 9　瓷砖釉面样品的 NIR 反射光谱和日光反射光谱

Fig. 9　NIR and solar reflectance spectra of ceramic glazes samples

表 3　经红外灯照射 10 min 后 NIR 反射瓷砖的最高表面温度

Table 3　Maximum surface temperature of NIR reflective ceramic samples after exposing to the radiation for 10 min

Samples	T_{max}/℃	ΔT/℃*
White glaze	50.1	
ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ glazes coated once	45.0	5.1
ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ glazes coated for 3 times	43.4	6.7
ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ glazes coated for 5 times	42.9	7.2

3　结论

1) 对溶胶–凝胶法合成的 $ZrSiO_4$ 前驱体进行机械激活，提高了其反应活性和均匀性，并降低了其析晶活化能。未经机械激活的 $ZrSiO_4$ 前驱体析晶活化能为 389.245 kJ/mol，当机械激活时间增加至 3 和 9 h 时，$ZrSiO_4$ 前驱体析晶活化能分别降至 285.160 和 262.122 kJ/mol。将共沉淀法合成的 ZnS_xSe_{1-x} 色料前驱体与机械激活后的 $ZrSiO_4$ 包覆前驱体均质分散混合后，色料前驱体基团分布在 Si–O–Zr 的三维网络结构中，再经较低温度(700 ℃)下煅烧的 $ZrSiO_4$ 晶粒逐渐长大并致密化，实现了对 ZnS_xSe_{1-x} 色料颗粒的原位致密包覆。

2) 通过 $ZrSiO_4$ 原位包覆提升了 ZnS_xSe_{1-x} 色料的热稳定性和化学稳定性，保证了 ZnS_xSe_{1-x} 色料的色彩与近红外反射性能。

3) 将 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 包覆色料应用在陶瓷釉面砖上制备成 NIR 反射瓷砖，其 NIR 日光反射率为 87.61%，表明 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面瓷砖具有优异的 NIR 反射性能，高于白色底釉样品的 60.07%。这种 ZnS_xSe_{1-x}@$ZrSiO_4$ 釉面瓷砖可吸收较少的能量和 NIR 辐射，并具有较低的瓷砖表面温度和优良的隔热效果。

参考文献:

[1] ZHANG T., WANG Y, PAN Z. Preparation of hollow glass microspheres@ZnS_xSe_{1-x} or copper–/indium-co-doped ZnS_xSe_{1-x} composite color pigments with enhanced near–infrared reflectance[J]. Sol Energy, 2019, 184: 570–583.

[2] ZHANG T, WANG Y, PAN Z. Synthesis and characterization of Cu–/In-co-doped ZnS_xSe_{1-x} with tunable band-gaps as high near–infrared reflective color pigments[J]. Ceram Int, 2018, 44(15): 18851–18862.

[3] MAO W, ZHANG W, CHI Z, et al. Core–shell structured Ce_2S_3@ZnO and its potential as a pigment[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(5): 2176–2180.

[4] LIU S, LI Y, WANG Z, et al. Enhanced high temperature oxidization resistance of silica coated γ-Ce_2S_3 red pigments[J]. Appl Surf Sci, 2016, 387: 1147–1153.

[5] 高轶群, 李月明, 王竹梅, 等. 水热法制备 γ-Ce_2S_3@ZrO_2 包裹型大红色料[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 255–258+276.
GAO Yiqun, LI Yueming, WANG Zhumei, et al. Mater Rev(in Chinese), 2017, 31(S2): 255–258+276.

[6] CHEN T, ZHANG X, JIANG W., et al. Synthesis and application of C@$ZrSiO_4$ inclusion ceramic pigment from cotton cellulose as a colorant[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(7): 1811–1820.

[7] MONTOYA N, ALARCÓN J. Microstructural evolution from praseodymium-containing zircon gels to Pr_x–$ZrSiO_4$ solid solutions[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(4): 1255–1260.

[8] 王燕民, 潘志东. 陶瓷及其复合材料合成的机械力化学效应[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 506–515.
WANG Yanmin, PAN, Zhidong. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(4): 506–515.

[9] 张时, 潘志东, 王燕民. 机械活化对固相法制备金红石型钛镍黄陶瓷色料的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 837–845.
ZHANG Shi, PAN Zhidong, WANG Yanmin. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 837–845.

[10] ZHANG T, PAN Z, WANG Y. Low–temperature synthesis of zircon by soft mechano-chemical activation-assisted sol–gel method[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2017, 84(1): 118–128.

[11] LV H, PAN Z, WANG Y. Synthesis and mechanoluminescent property of (Eu^{2+}, Dy^{3+})-co-doped strontium aluminate phosphor by soft mechanochemistry-assisted solid-state method[J]. J Lumin, 2019, 209: 129–140.

[12] ZHANG S, PAN Z, WANG Y. Synthesis and characterization of (Ni, Sb)-co-doped rutile ceramic pigment via mechanical activation-assisted solid-state reaction[J]. Particuology, 2018, 41: 20–29

[13] 中国国家标准化管理委员会, GB/T 3810.13—2016, 陶瓷砖试验方法 第 13 部分：耐化学腐蚀性的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[14] KISSINGER H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. J Res Nat Bureau Standards, 1956, 57(4): 217–221.

[15] ASTM, G159–98, Standard tables for references solar spectral irradiance at air mass 1.5: direct normal and hemispherical for a 37 tilted surface[S]. West Conshocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1998

[16] WIES C, MEISE–GRESCH K, MÜLLER–WARMUTH W, et al. ^{29}Si high resolution NMR of the sol–gel chemistry forming SiO_2–TiO_2–ZrO_2 glasses from alkoxides[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1988, 92(6): 689–696.

[17] PECHARROMÁN C, OCAÑA M, TARTAJ P, et al. Infrared optical properties of zircon[J]. Mater Res Bull, 1994, 29(4): 417–426.

[18] AHADI M, SABER TEHRANI M, ABEROOMAND A P, et al. Novel preparation of sensitized ZnS nanoparticles and its use in photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Int J Environ Sci Technol, 2016, 13(12): 2797–2804.

[19] FERRARI C, LIBBRA A, MUSCIO A, et al. Design of ceramic tiles with high solar reflectance through the development of a functional engobe[J]. Ceram Int, 2013, 39(8): 9583–9590.