第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200145

酚醛树脂球为碳源制备 $C/ZrSiO_4$ 黑色色料

蓝善芳[1]，胡 庆[1]，江伟辉[1,2]，赵迁迁[1]，汤惠东[1]，刘健敏[2]，江 峰[1]，冯 果[2]

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333403；
2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心，江西 景德镇 333001)

摘 要：以 Stöber 法制备的酚醛树脂球为碳源、四氯化锆和正硅酸乙酯(TEOS)分别为锆源与硅源，通过非水解溶胶-凝胶法制备了硅酸锆混合炭黑($C/ZrSiO_4$)黑色色料。采用 SEM、EDS、XRD、FT–IR 和 DTA–TG 等表征了酚醛树脂球的形貌、结构和残炭率，研究了酚醛树脂球添加量和煅烧温度对 $C/ZrSiO_4$ 色料合成和呈色性能的影响。结果表明：酚醛树脂球具有良好的分散性，直径约为 550 nm，表面含有大量含氧官能团，残炭率达到 48.63%。随着酚醛树脂球的添加量逐渐增加，$C/ZrSiO_4$ 色料的 L^*值先降低后升高，当酚醛树脂球的添加量为 2%(质量分数)、热处理温度为 900 ℃时，能够合成呈色性能良好(L^*=39.76，a^*=0.53，b^*=2.21)的 $C/ZrSiO_4$ 色料。$C/ZrSiO_4$ 黑色色料添加在透明釉中经 1 200 ℃煅烧后仍具有良好的呈色性能，其有望应用于涂料、陶瓷装饰、玻璃着色等领域。

关键词：酚醛树脂球；硅酸锆；黑色色料；非水解溶胶–凝胶法
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1927–08
网络出版时间：2020–10–13



Preparation of $C/ZrSiO_4$ Black Pigment with Phenolic Resin Spheres as a Colorant

LAN Shanfang[1], *HU Qing*[1], *JIANG Weihui*[1,2], *ZHAO Qianqian*[1], *TANG Huidong*[1], *LIU Jianmin*[2], *JIANG Fen*[1], *FENG Guo*[2]
(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;
2. National Engineering Research Center for Domestic and Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: A black pigment of $C/ZrSiO_4$ was prepared by a non-hydrolytic sol gel method with zirconium tetrachloride, tetraethyl orthosilicate and phenolic resin spheres prepared by the Stöber method as zirconium, silicon and carbon sources, respectively. The morphology, structure and residual carbon rate of the phenolic resin spheres were characterized by scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and differential thermal analysis-thermogravimetry. The effects of phenolic resin spheres amount and calcination temperature on the synthesis and color properties of $C/ZrSiO_4$ pigments were also investigated. The results show that the obtained phenolic resin spheres are well-dispersive and the average diameter is 550 nm, and they possess oxygen-containing functional groups on their surfaces and achieve a high residual carbon rate of 48.63%. The L^* value of prepared $C/ZrSiO_4$ pigment firstly decreases and then increases with increasing the amount of phenolic resin spheres. When the amount of the phenolic resin spheres is 2% (in mass fraction) and the calcining temperature is 900 ℃, $C/ZrSiO_4$ pigment with a good color performance (L^*=39.76, a^*=0.53, b^*=2.21) can be obtained. Moreover, the colored glaze samples present a good color rendering performance when applying $C/ZrSiO_4$ pigment in ceramic glaze calcined at 1 200 ℃. It is indicated that $C/ZrSiO_4$ pigment could have a promising application in coating, ceramic and glass decoration.

Keywords: phenolic resin spheres; zirconium silicate; black pigments; non-hydrolyzed sol–gel method

随着黑色装饰的陶瓷产品越来越受青睐，越来越多黑色色料也逐渐被开发，如组成为 Co–Mn–Cr–Fe、Co–Mn–Al–Cr–Fe 等尖晶石结构高温色料，此类传统商用黑色色料具有较纯正的黑色发色性能[1]。但由于 Co 元素危害自然环境和人体健康，且其化合物价格高昂，制造成本高。因此制备出价格低廉

收稿日期：2020–03–06。　修订日期：2020–04–10。
基金项目：国家自然基金项目(51962014)；江西省重点研发计划项目(20192BBEL50022)；江西省教育厅青年基金项目(GJJ180710，GJJ180740)资助。
第一作者：蓝善芳(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：江伟辉(1965—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–03–06.　**Revised date:** 2020–04–10.
First author: LAN Shanfang (1994—), male, Master candidate.
E-mail: 1475654100@qq.com
Correspondent author: JIANG Weihui (1965—), male, Ph.D., Professor.
E-mail: whj@jci.edu.cn

且绿色环保的黑色原料来取代传统含钴系黑色色料。炭黑作为一种黑色原料，其来源广、成本低廉，被广泛关注，但是其在高温空气易被氧化。为了防止炭黑被氧化，采用透明耐高温的无机材料对炭黑进行复合或包覆是一种有效的策略，如 SiO_2、ZrO_2、$ZrSiO_4$ 等[2–4]，其中 $ZrSiO_4$ 晶体无色透明且具有高折射率(1.93–2.01)、高熔点(2 550 ℃)、低膨胀(4.1×10^{-6}/℃)以及良好的抗热震性等优异特性，确保 $ZrSiO_4$ 基陶瓷色料拥有优异的显色性能、较好的化学稳定性和高温抗熔体腐蚀性能[5]。因此无毒环保耐高温的硅酸锆基色料有望替代传统含 Co、Fe、Mn 等尖晶石型黑色色料。

目前，科研人员已经采用色素炭[6]、植物炭[7–8]和原位炭[9–11]等不同的碳源，并结合了水解法[12]、水解溶胶–凝胶法[13–15]、多相共沉淀[16]和非水解溶胶–凝胶(NHSG)法[17–18]，及层层自组装[19]、喷雾干燥[20]、介孔坍塌[21]和离子液体辅助法[22]等衍生方法合成出 C/$ZrSiO_4$ 色料。Jiang 等[23]利用被硝酸表面改性的色素炭作为碳源，采用 NHSG 法于 1 000 ℃成功地制备出了 C/$ZrSiO_4$ 色料(L^*=53.88)，改性过的色素炭增多了表面积官能团、提高了分散性。Chen等[24]以含有官能团的绿色植物棉纤维作为碳源制备出了 C/$ZrSiO_4$ 色料(L^*=39.09)。Zhang 等[25]以含有大量的羟基和羰基的蔗糖制备出的粒径约 100 nm 的聚合物球为碳源，于 900 ℃制备出了炭黑色料(L^*=42.01)。

然而，碳源表面官能团少导致色料呈色性能不理想的问题依然突出。酚醛树脂球是呈球形的酚醛树脂，其主要是由间苯二酚与甲醛之间发生取代反应及其产物进一步缩聚而形成的[26–27]，具有比表面积大、表面官能团多、吸附性好等特点[28]，将其作为碳源有望改善 C/$ZrSiO_4$ 的呈色性能。

采用 Stöber 法[29](一种合成单分散二氧化硅颗粒的物理化学方法)制备具有良好分散性的酚醛树脂球，并将其作为碳源，利用其残碳量高、分散性好、表面含氧官能团多且易与 $ZrSiO_4$ 紧密结合等优点合成出发色效果良好的 C/$ZrSiO_4$ 色料。研究了酚醛树脂球添加量和煅烧温度对 C/$ZrSiO_4$ 色料合成、呈色性能和形貌的影响。

1 实验

1.1 样品制备

酚醛树脂球制备：以间苯二酚($C_6H_6O_2$，分析纯)、无水乙醇(C_3H_6O，分析纯)、氨水($NH_3\cdot H_2O$，纯度为25%~28%)、甲醛(HCHO，纯度不小于78.26%)为原料。量取体积比 $v(C_3H_6O):v(H_2O)$=42:42 加入到锥形瓶中，随后向该溶液中加入一定量的浓氨水(质量分数为 25%~28%)，在常温下搅拌 1 h。称取 0.60 g $C_6H_6O_2$ 加入混合液中，搅拌 0.5 h 后滴入 0.84 mL 甲醛溶液。继续搅拌 24 h，随后倒入 100 mL 的反应釜中，于 100 ℃放置 24 h。将产物用乙醇和去离子水交叉离心洗涤 3 次，干燥后获得酚醛树脂球粉末。

C/$ZrSiO_4$ 色料制备：以四氯化锆($ZrCl_4$，工业纯)、正硅酸乙酯($C_8H_{20}O_4Si$，TEOS，分析纯)、氟化锂(LiF，分析纯)为原料，无水乙醇(C_3H_6O，分析纯)为溶剂。取 4.66 g $ZrCl_4$ 添加到 8.00 mL 无水乙醇中，40 ℃搅拌。量取 5.35 mL TEOS 滴入到 6.65 mL 无水乙醇中，并加入 0.19 g LiF，在 40 ℃搅拌 6 h 后将锆源加入到硅源中搅拌 30 min 后移至油浴锅中 110 ℃油浴加热 20 h 获得前驱体溶胶。称取质量分数为 1%~6%的酚醛树脂球加入到 10.00 mL 的无水乙醇中超声 30 min 后加入到前驱体溶胶中，110 ℃继续反应 6 h 后，酚醛树脂球与硅酸锆溶胶均匀混合，未反应完全的硅酸锆溶胶与酚醛树脂球表面含氧基团反应形成键合[24]，110 ℃干燥 6 h，800~1 000 ℃氮气气氛中煅烧 2 h，酚醛树脂球先炭化，硅酸锆晶体在炭黑表面形成、聚集、晶体生长和致密化，硅酸锆与炭黑混合结构的陶瓷色料，随后在空气中 700 ℃热处理 2 h 氧化暴露在硅酸锆表面的碳，得到外部为致密硅酸锆层和内部由炭黑与 $ZrSiO_4$ 混合组成的 C/$ZrSiO_4$ 混合色料[25]。

1.2 样品表征

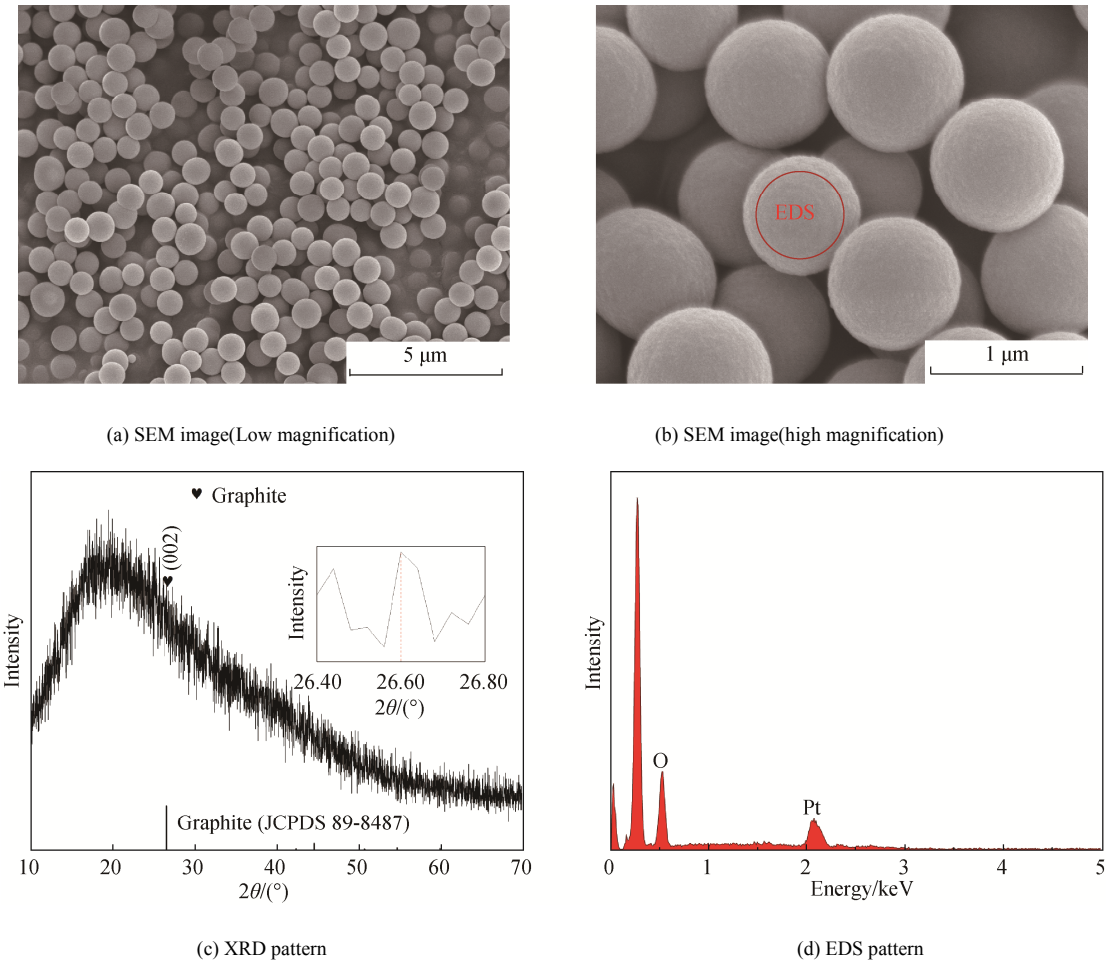
用 SU–8010 型扫描电子显微镜对酚醛树脂球进行形貌分析，同时用其配带的能量色散 X 射线光谱(EDS)分析元素成分及含量。用 Nicolet–5700 型傅里叶变换红外光谱对样品进行红外吸收光谱分析。用 D8–Advance 型 X 射线粉末衍射仪主要用于色料的晶相组成分析，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用 STA449C 型综合热分析仪对酚醛树脂球的 DTA 和 TG 曲线进行分析，测试条件为：室温~1 200 ℃、Ar 气氛保护、10 ℃/min 的升温速率。用 JEM–2010 型透射电子显微镜表征 C/$ZrSiO_4$ 色料的形貌，高分辨率分析(HR–TEM)、选区电子衍射分析(SAED)和 EDS 表征 C/$ZrSiO_4$ 色料的结构。用 WSD–3C 型全自动白度计表征 C/$ZrSiO_4$ 黑色色料和陶瓷制品的发色效果。C/$ZrSiO_4$ 色料在 5%(质量分数)浓度的酸碱溶液中常温下搅拌 1 h 来表征色料化学稳定性[10]。添加 6%(透明釉的质量分数

比)C/$ZrSiO_4$ 色料于透明釉中经 1 200 ℃煅烧保温 30 min 以表征色料的应用效果[9]。

2　结果与讨论

2.1　酚醛树脂球的形貌与组成

图 1 分别为采用 Stöber 法制备的酚醛树脂球的 SEM 照片、XRD 谱和电子衍射能谱。由图 1a 和图 1b 可见，酚醛树脂呈现为规则球形，表面光滑、无明显孔洞，且球与球之间无明显粘连现象，平均直径约为 550 nm。由图 1c 可见，对“馒头峰”(2θ=10°~30°)部分放大在 2θ=26.60°处的微弱峰对应石墨相(Grahite JCPDS 89–8487)，其晶面指数为(002)，表明酚醛树脂球的结晶度低。由图 1d 可见，酚醛树脂球的主要成分是 C 元素和 O 元素，而 O 元素摩尔数占比 41.4%，表明分布于其中的 O 元素较多，同时也表明其中存在大量的含氧基团。



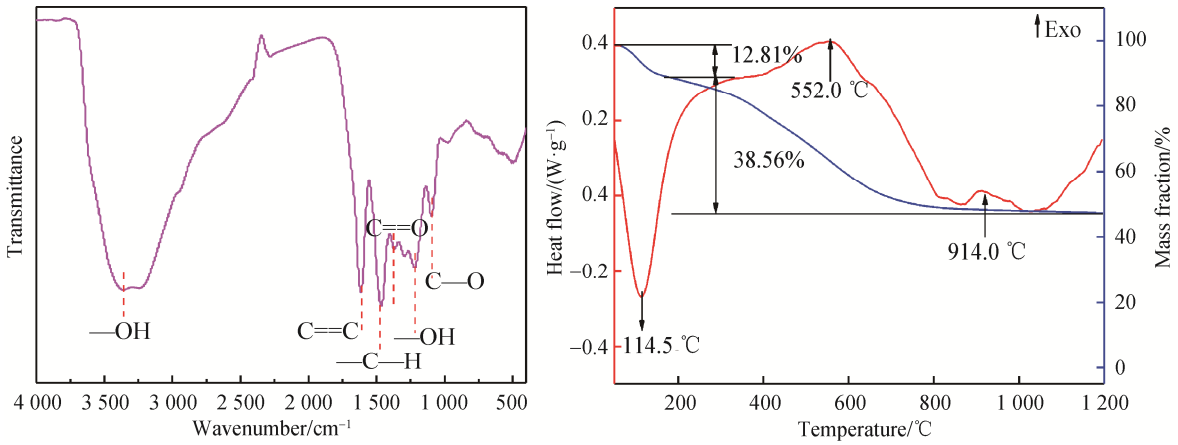
(a) SEM image(Low magnification)　　(b) SEM image(high magnification)

(c) XRD pattern　　(d) EDS pattern

图 1　酚醛树脂球的 SEM 照片、XRD 谱和电子衍射能谱

Fig. 1　SEM images, XRD and EDS patterns of the phenolic resin spheres

图 2 为酚醛树脂球的红外光谱和 DTA–TG 曲线。由图 2a 可见，在波长 3 380 cm^{-1} 处及 1 380 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于羟基(C—OH)的弯曲振动和羰基(C═O)伸缩振动[30]，羟基(C—OH)的伸缩振动峰出现在 1 220 cm^{-1} 处[28]，这是由于酚醛树脂球表面未成键的官能团造成羟基和羰基吸收峰的出现。再结合图 1d 的分析可知，含氧官能团大量存在于酚醛树脂球表面从而提供了更多的键合位点，易形成紧密的 Si—O—C 以及 Zr—O—C 键[16]，使得碳源可以有效的与 $ZrSiO_4$ 结合，这为合成良好发色效果的 C/$ZrSiO_4$ 色料奠定了基础。图 2b 为 DTA–TG 曲线，从图中可知，在室温至 200 ℃范围内有 12.81%的质量损失，114.5 ℃处吸热峰对应酚醛树脂球中 CO_2、H_2 和 CH_4 等气体的产生[17]，在 200 ℃~800 ℃有 38.56%的失重，552.0 ℃处放热峰对应酚醛树脂球的碳化温度[31]，在该阶段中酚醛树脂球失重达到最大值，继续升高温度质量损失基本保持不变。在 914.0 ℃有 1 处放热峰，该温度阶段基本无质量损失，可能是因为部分碳转变成为石墨或炭焦。从 TG 曲线可知，酚醛树脂球的残炭率较高，为 48.63%，有利于提高 C/$ZrSiO_4$ 色料呈色性能。



(a) FT-IR (b) DTA–TG

图 2 酚醛树脂球 FT–IR 光谱和 DTA–TG 曲线

Fig. 2 FT-IR spectrum and DTA–TG curves of the phenolic resin spheres

2.2 酚醛树脂球添加量对 C/$ZrSiO_4$ 色料合成及呈色性能的影响

图 3 为在硅酸锆溶胶中添加不同质量分数的酚醛树脂球经 900 ℃保护气氛，以及 700 ℃空气中煅烧合成 C/$ZrSiO_4$ 色料的 XRD 谱。由图 3 可见，$ZrSiO_4$ (JCPDS 06–0266)是主晶相，未出现其他相的衍射峰，表明 1%~6%的碳源添加量不影响色料纯相的合成；但当碳源添加量为 6%时，$ZrSiO_4$ 的衍射峰强度相对较低，表明过多的酚醛树脂球会阻碍 C/$ZrSiO_4$ 色料的合成。图 4a 和图 4b 为在硅酸锆溶胶中添加不同质量分数碳源热处理后样品的 L^*、a^*、b^*值坐标曲线。由图 4a 可见，随着碳源添加量不断增大，样品的明度值 L^*呈现出先减小后增大的变化趋势，当添加量为 2%时色料的明度值 L^*最小，为 39.76，发色效果最佳；当碳源添加量小于 2%时，由于发色剂过少导致色料发色效果不佳，且相对过多的 $ZrSiO_4$ 晶体容易产生乳浊效应[17]，导致样品的 L^*值增大；当酚醛树脂球的添加量大于 2%时，不

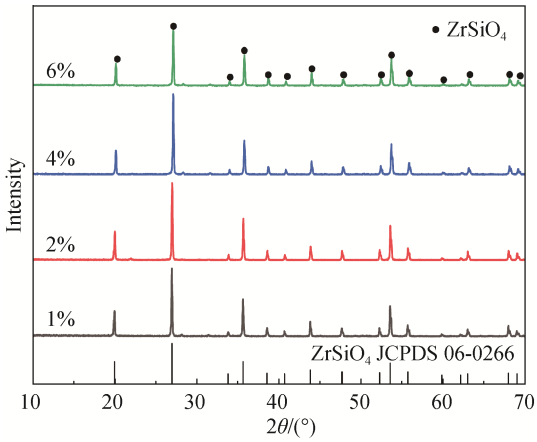
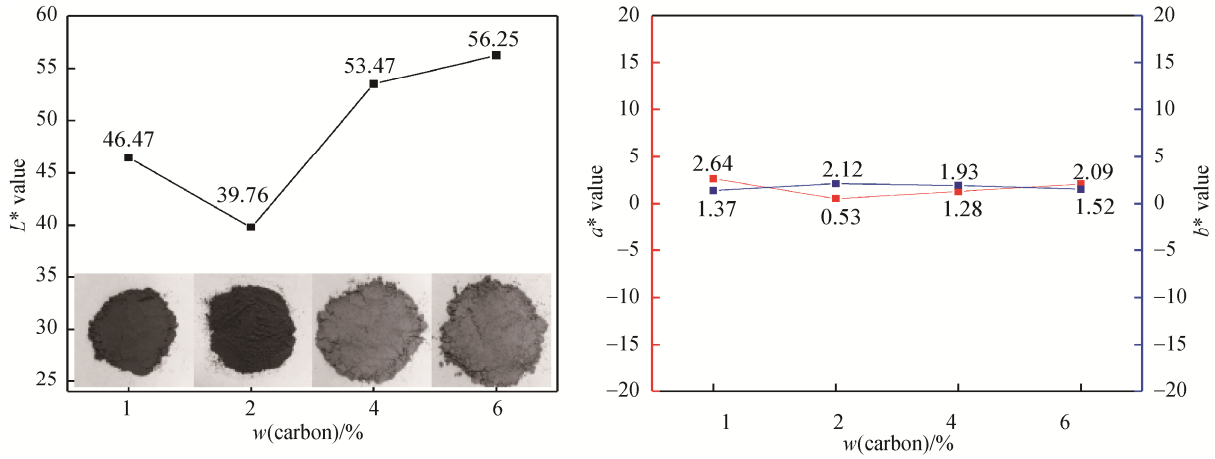


图 3 酚醛树脂球不同添加量所得 C/$ZrSiO_4$ 色料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the C/$ZrSiO_4$ pigments prepared with different amounts of the phenolic resin spheres



(a) L^* value (b) a^*、b^* value

w—Mass fraction.

图 4 酚醛树脂球不同添加量所得 C/$ZrSiO_4$ 色料的色度值

Fig. 4 Chromatic values of the C/$ZrSiO_4$ pigments prepared with different amounts of the phenolic resin spheres

能全部被 $ZrSiO_4$ 包覆，未包覆的碳源经热处理后被氧化，导致样品的明度值 L*增大，发色效果同样不佳。由图 4b 可见，色差分量值 a*和 b*都接较小，表明黑色色料的发色较纯正并没有偏色的现象。综上可知，碳源最优添加量为 2%，此时色料具有较好的呈色效果。

2.3　热处理温度对 C/$ZrSiO_4$ 色料合成及呈色性能的影响

图 5 为碳源添加量为 2%时经不同温度煅烧后所得样品的 XRD 谱。由图 5 可见，除 $ZrSiO_4$(JCPDS 06–0266)外其他相的衍射峰并未被发现，这表明干凝胶前驱体在保护气氛下经 800~1 000 ℃煅烧对混合色料纯相无影响。从图 5 也能看出，在 800 ℃能够合成出纯相 $ZrSiO_4$，但是热处理温度小于 900 ℃时主晶相的衍射峰强度相对较低，这表明温度过低使得 $ZrSiO_4$ 的结晶度降低[17]。

图 6 为经不同温度煅烧后所得色料的 L*、a*、b*值坐标曲线。由图 6a 可见，随着热处理温度逐渐升高，样品的明度值 L*呈现出先减小后增大的变化趋势，当热处理温度为 900 ℃时色料的明度值 L*最小，为 39.76。当煅烧温度过低时虽能合成出纯相 $ZrSiO_4$，但温度低于 900 ℃时导致纯相 $ZrSiO_4$ 晶粒尺寸较小结晶度和致密性较差[17]，从而使碳源难以被致密性差的包覆体全部包覆，因此在空气中煅烧时较多的碳源被除去，从而增大了色料的 L*值；当煅烧温度高于 900 ℃时，作为包覆体的 $ZrSiO_4$ 晶粒不断长大或出现重结晶的现象，这使得其在色料中产生浊化效而较大程度的影响了碳源的正常发色[32]，从而提升了色料的 L*值。由图 6b 可见，色差分量值 a*和 b*都较低，这表明色料的黑色发色较纯正并没有偏色的现象。

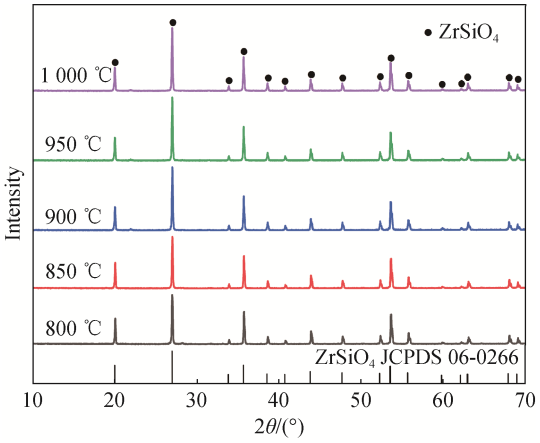
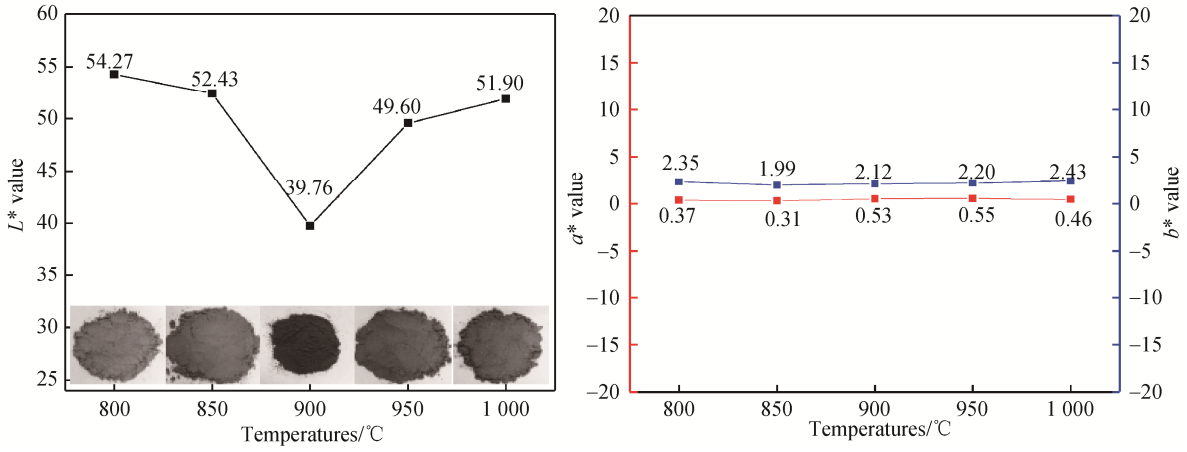


图 5　不同煅烧温度所得 C/$ZrSiO_4$ 色料的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of the C/$ZrSiO_4$ pigments calcined at different temperatures



(a) L* value　　(b) a*、b* value

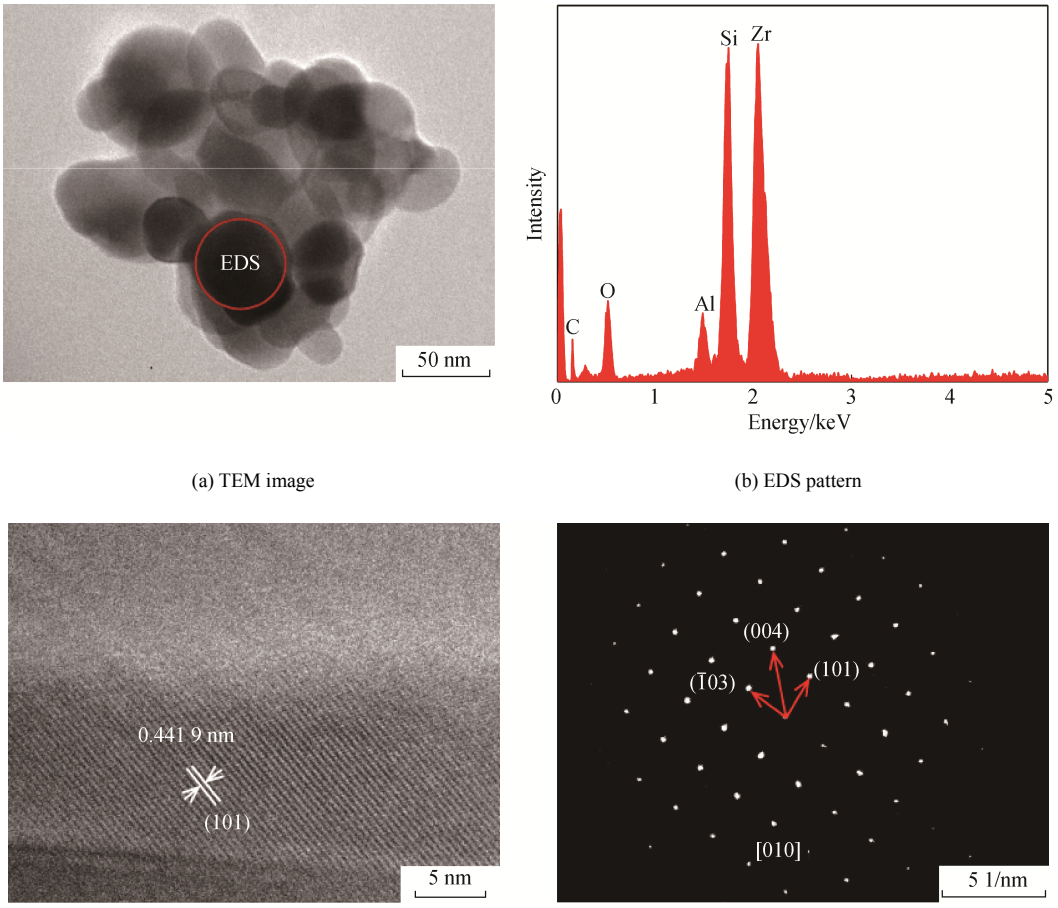
图 6　不同煅烧温度制备的 C/$ZrSiO_4$ 色料的色度值

Fig. 6　Chromatic values of C/$ZrSiO_4$ pigments calcined at different temperatures

2.4　C/$ZrSiO_4$ 色料结构表征

图 7 是酚醛树脂球添加量为 2%经 900 ℃保护气氛下煅烧所得样品的 TEM 照片、EDS 能谱、HR–TEM 照片和 SAED。由图 7a 可见，碳源被包覆于内部形成了混合型结构。由图 7b 可见，色料中元素的种类包含 C、O、Si、Zr 和 Al(本样品以铝箔纸为载体进行的 EDS 测试，因此 Al 元素来源于载体)。由图 7c 可见，样品具有良好的结晶度，经过测量分析得到其间距为 0.441 9 nm 对应硅酸锆晶体的(101)晶面间距，与硅酸锆的标准卡片(JCPDS 06–0266)一致。在 XRD 谱中，$ZrSiO_4$ 晶体的(101)晶面对应 2θ=20°，将其带入布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$(其中：入射波长 λ=0.154 nm，n=1)中，计算出晶面间距 $d_{(101)}$=0.443 4 nm，与测量分析得到的晶面间距 0.441

9 nm 基本一致。由图 7d 可见，衍射斑点对应的晶面(101)、(004)和($\bar{1}$03)对应四方相硅酸锆。综上分析可知炭球被 $ZrSiO_4$ 包覆，并形成了致密的混合型结构。



(a) TEM image (b) EDS pattern

(c) HR-TEM image (d) SAED pattern

图 7 $C/ZrSiO_4$ 色料 TEM 照片、EDS 能谱、HR-TEM 照片和选区电子衍射图

Fig. 7 TEM image, EDS spectrum, HR-TEM image and SAED pattern of the $C/ZrSiO_4$ pigments

图 8 为 $C/ZrSiO_4$ 黑色色料的 FT-IR 谱。由图 8 可见，3 420 cm^{-1} 波长呈现出羟基(—OH)的弯曲振动峰、在 1 650 cm^{-1} 处为羰基(C==O)伸缩振动[24]，与图 2a 酚醛树脂球中残留的官能团的所在波长一致。在波长 937、876 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别归因于 Si—O—Zr 键和 Si—O—C 键的伸缩振动[33]，在波长 613 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Si—O 的吸收振动峰[34]。这进一步表明碳源与 $ZrSiO_4$ 较好的混合。

色料为 $ZrSiO_4$ 相且无其它杂质相，由 C、O、Si 和 Zr 元素组成以及含有炭黑中的羰基(C==O)，可知最优配方制备的 $C/ZrSiO_4$ 色料是外部为致密硅酸锆层和内部由炭黑与 $ZrSiO_4$ 混合组成的混合型结构[11]。

图 9 为 $C/ZrSiO_4$ 色料混合型模型。由图 9 可见，将酚醛树脂球与硅酸锆溶胶均匀混合，由于酚醛树脂球表面含有大量的含氧基团，会与硅酸锆前驱体溶胶中未反应完全的的乙氧基反应形成 Si—O—Zr 键合[24]，经干燥和 N_2 气氛中热处理，酚醛树脂球先炭化，硅酸锆晶体在炭黑表面形成、聚集、晶体

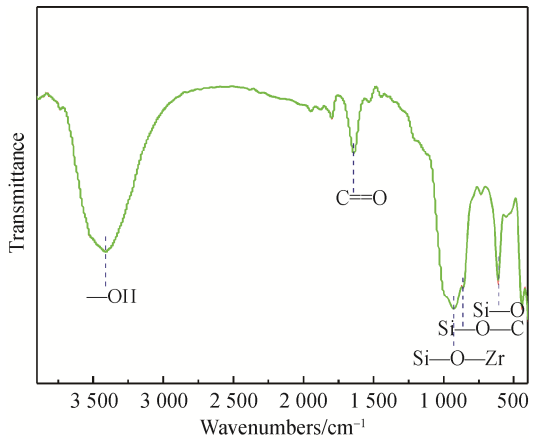


图 8 $C/ZrSiO_4$ 色料 FT-IR 光谱

Fig. 8 FT-IR spectrum of the $C/ZrSiO_4$ pigments

生长和致密化，然后形成硅酸锆与炭黑混合结构的陶瓷色料，经空气中再次煅烧，除去色料表面的炭黑后，获得外部为致密硅酸锆层和内部由炭黑与 $ZrSiO_4$ 混合组成的混合型结构的 C/$ZrSiO_4$ 色料[15]。

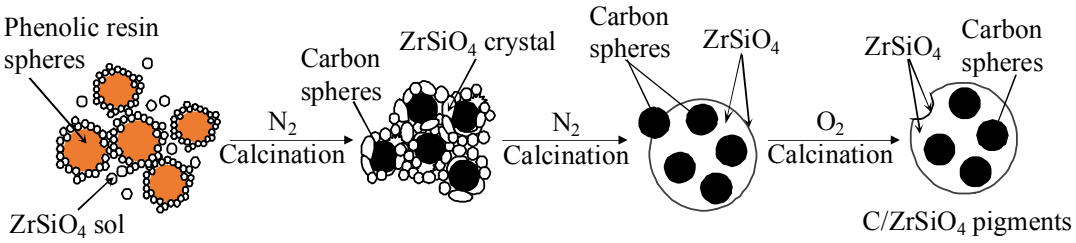


图 9　C/$ZrSiO_4$ 色料的混合模型

Fig. 9　The mixed model of the C/$ZrSiO_4$ pigments

2.5　C/$ZrSiO_4$ 色料的化学稳定性

表 1 为 C/$ZrSiO_4$ 色料在 5%浓度的酸碱溶液中室温下搅拌 1 h 后得到的色度值[25]。从色料处理后计算得到的总色差△E^*(越小越接近原色料颜色)可知，色料在酸碱处理后的色度值有轻微的增加，但总色差 ΔE^*均较小，说明色料在酸碱溶液中具有良好的化学稳定性，较好的保持了色度。

表 1　在不同溶液中处理的色料的色度值

Tal. 1　Color coordinates of pigments treated in different solutions

Different solutions	CIE			ΔE^*
	L^*	a^*	b^*	
Before treatment	39.76	0.53	2.21	—
HNO_3	40.19	0.35	2.20	0.46
H_2SO_4	41.38	0.05	2.05	1.70
NaOH	40.26	0.39	2.17	0.52

$\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

2.6　C/$ZrSiO_4$ 色料在透明釉中的应用效果

图 10 为添加 6%(透明釉的质量分数)C/$ZrSiO_4$ 色料于透明釉中经 1 200 ℃煅烧保温 30 min 后所得的应用效果数码照片。由图 10 可见，添加色料后的釉面平滑有玻璃光泽且呈色性能良好(L^*=48.93，a^*=0.58，b^*=2.93)，表明 C/$ZrSiO_4$ 黑色色料在釉中表现出较强的着色力且具有较好的高温稳定性。这使得 C/$ZrSiO_4$ 黑色色料有望在釉料行业中被广泛应用。

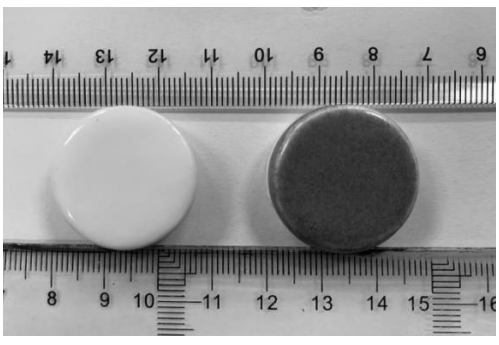


图 10　C/$ZrSiO_4$ 色料应用于透明釉中的数码照片

Fig. 10　Digital photographs of C/$ZrSiO_4$ pigments applied in transparent glaze

3　结论

1) 采用 Stöber 法制备酚醛树脂球残炭率较高(为 48.63%)，其表面含有大量的含氧官能团，有利于与硅酸锆结合提高 C/$ZrSiO_4$ 黑色色料发色性能；

2) 当酚醛树脂球的添加量为 2%在 900 ℃保护气氛下煅烧时，能够制得呈色性能良好(L^*=39.76，a^*=0.53，b^*=2.21)的混合型黑色色料；

3) C/$ZrSiO_4$ 黑色色料在 5%浓度酸碱溶液中表现出了良好的化学稳定性；

4) C/$ZrSiO_4$ 黑色色料应用在透明釉中经 1 200 ℃煅烧后表现出较好的着色力和高温稳定性。

参考文献:

[1] DONDI M , ZANELLI C , ARDIT M , et al. Ni–free, black ceramic pigments based on Co–Cr–Fe–Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behaviour[J]. Ceram Int, 2013, 39(8): 9533–9547.

[2] 包启富, 常启兵, 王霞, 等. 溶胶–凝胶法制备包裹炭黑色料及表征[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 421–424.
BAO Qifu, CHANG Qibing, WANG Xia, et al. J Ceram (in Chinese), 2013, 34(4): 421–424.

[3] SUNWOO S, KM J H, LEE K G, et al. Preparation of ZrO_2 coated graphite powders[J]. J Mater Sci, 2000, 35(14): 3677–3680.

[4] CHEN S L, FU S L, LANG Y, et al. Submicronic spherical inclusion black pigments by double shell reaction sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 00: 1–7.

[5] 张强, 周学东. 锆基陶瓷色料的制备及其性能[J]. 硅酸盐通报, 2001, 20(3): 21–24.
ZHANG Qiang, ZHOU Xuedong. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2001, 20(3): 21–24.

[6] ZHAO F, LI W D, LUO H J. Sol–gel modified method for obtention of gray and pink ceramic pigments in zircon matrix[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2009, 49: 247–252.

[7] 潘婷, 陈婷, 张筱君, 等. 稻壳为碳源制备硅酸锆包裹炭黑色料的研究[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(5): 525–530.
PAN Ting, CHEN Ting, ZHANG Xiaojun, et al. J Ceram (in Chinese), 2016, 37(5): 525–530.

[8] CHEN T , ZHANG X J, JIANG W H, et al. Preparation of plant derived carbon and its application for inclusion pigments[J]. Adv Powder Technol, 2018, 29(12): 3040–3048.

[9] 张筱君, 陈婷, 江伟辉, 等. 正硅酸乙酯为碳源制备C@$ZrSiO_4$色料的研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(4): 1029–1034.
ZHANG Xiaojun, CHEN Ting, JIANG Weihui, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2016, 45(4): 1029–1034.

[10] TANG H D, HU Q, JIANG W H, et al. Facile non-aqueous synthesis of high color rendering C@$ZrSiO_4$ encapsulation pigments with carbon-containing precursors as *in-situ* carbon sources[J]. Ceram Int, 2018, 44(14): 16498–16506.

[11] TANG H D, HU Q, JIANG F, et al. Size control of C@ $ZrSiO_4$ pigments *via* soft mechano-chemistry assisted non-aqueous sol–gel method and their application in ceramic glaze[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 10756–10764.

[12] 刘世明, 曾令可, 税安泽, 等. 论黑色陶瓷色料的制备[J]. 陶瓷学报, 2007(5): 32–35.
LIU Shiming, ZNEG Lingke, SHUI Anze, et al. J Ceram (in Chinese), 2007(5): 32–35.

[13] 朱庆霞, 江伟辉, 杨延辉, 等. 硅酸锆包裹改性炭黑色料的影响因素研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(5): 517–520.
ZHU Qingxia, JIANG Weihui, YANG Tinghui, et al. J Ceram (in Chinese), 2014, 35(5): 517–520.

[14] 包启富, 常启兵, 王霞, 等. 溶胶–凝胶法制备包裹炭黑色料及表征[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 421–424.
BAO Qifu, CHANG Qibing, WANG Xia, et al. Preparation and characterization of encapsulated carbon black pigment by sol–gel process[J]. J Ceram (in Chinese), 2013, 34(4): 421–424.

[15] CHEN S L, CHENG M, LANG Y, et al. Synthesis and chromatic properties of zircon encapsulated ceramic black pigments with carbon sphere as carbon source[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2218–2227.

[16] PENG C, ZHANG C X, LV M, et al. Preparation of silica encapsulated carbon black with high thermal stability[J]. Ceram Int, 2013, 39: 7247–7253.

[17] JIANG W H, XU X Y, CHEN T , et al. Preparation and chromatic properties of C@$ZrSiO_4$ inclusion pigments via non-hydrolytic sol–gel method[J]. Dyes Pigment, 2015, 114: 55–59.

[18] 张筱君, 潘婷, 江伟辉, 等. 复合碳源对C@$ZrSiO_4$色料合成及色度的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 64(1): 63–68.
ZHANG Xiaojun, PAN Ting, JIANG Weihui, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2017, 64(1): 63–68.

[19] ZHANG X J, CHEN T, JIANG W H, et al. Preparation and chromatic properties of encapsulated carbon black pigment via layer-by-layer self-assembly method[J]. Adv Mater Res, 2015, 1104: 15–20.

[20] CHANG Q B, WANG X, WANG Y Q, et al. Encapsulated carbon black prepared by sol–gel-spraying: A new black ceramic pigments[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(13): 3151–3157.

[21] WANG Q K, CHANG Q B, WANG Y Q, et al. Preparation of zircon-encapsulated carbon black ceramic pigments using the collapsed mesoporous-structure[J]. Silicon, 2018, 10(5): 2253–2262.

[22] CHEN T, JIANG W H, ZHANG X J, et al. Ionic liquid-assisted synthesis of C@$ZrSiO_4$ ceramic inclusion pigments[J]. Mater Sci Forum, 2016, 848: 256–261.

[23] JIANG W H, FENG Y, LIU J M, et al. Preparation of $ZrSiO_4$/C inclusion pigments by nonhydrolytic sol–gel method combined with the process of carbon black modification[J]. Mater Sci Forum, 2013, 745–746: 545–550.

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

[25] ZHANG X J, CHEN T, JIANG W H, et al. Facile synthesis of tunable polymer spheres for encapsulation pigments application[J]. Mater Lett, 2018, 216: 63–66.

[26] XU Z G, GUO Q P. A simple method to prepare monodisperse and size-tunable carbon nanospheres from phenolic resin[J]. Carbon, 2013, 52: 464–467.

[27] LIU J, QIAO S Z, LIU H, et al. Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol–formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. Angew Chem Int Edit, 2011, 50(26): 5947–5951.

[28] LIU M, CAI C, LI J, et al. Stöber synthesis of tannic acid–formaldehyde resin polymer spheres and their derived carbon nanospheres and nanocomposites for oxygen reduction reaction[J]. J Colloid Interf Sci, 2018, 528: 1–9.

[29] STOBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26(1): 62–69.

[30] TATSUDA N, YANO K. Pore size control of monodispersed starburst carbon spheres[J]. Carbon, 2013, 51: 27–35.

[31] 陈智琴, 刘洪波, 何月德, 等. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 56–60.
CHEN Zhiqin, LIU Hongbo, HE Yuede, et al. Thermal characteristics of high char yield phenolic resins[J]. Eng Plast Appl (in Chinese), 2006, 34(11): 56–60.

[31] SCHABBACH L M, BONDIOLI F, FERRARI A M, et al. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(9): 1777–1781.

[33] CHEN S G , YIN Y S , WANG D P . Formation of ring–like Si—O—Zr bonds at intergranular interfaces in silica–doped zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(4): 1041–1045.

[34] 牟晓磊, 胡丽杰, 陈志, 等. 氧化钇稳定二氧化锆的制备及表征[J]. 山东化工, 2011, 40(4): 23–26.
MU Xiaolei, HU Lijie, CHEN Zhi, et al. Shandong Chem Ind (in Chinese), 2011, 40(4): 23–26.