

莫来石包裹 Na^+ 掺杂型 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 大红色料

任德威, 李月明, 王竹梅, 李 恺, 孙 熠, 宋福生

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院; 中国轻工业功能陶瓷材料重点实验室;
江西省能量存储与转换陶瓷材料工程实验室; 江西 景德镇 333403)

摘 要: $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 是一种无毒环保型大红无机色料, 色泽鲜艳、遮盖力强、具有优异的抗紫外能力, 但其抗氧化温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。为提升 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 大红色料的抗氧化温度, 采用溶胶-凝胶法结合硫化升温工艺, 合成了莫来石包裹的 Na^+ 掺杂型 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 大红色料 (记为 $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$), 研究了莫来石的合成条件、不同预烧温度对包裹色料前驱体形貌以及色度的影响, 并分析了包裹色料的温度稳定性。结果表明: 当烧结温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 、 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.2:2.0$ (n 为摩尔) 时, 可合成短棒状和类球状的莫来石晶体; 当预烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 可获得最佳色度值的包裹色料: $L^*=36.24$ 、 $a^*=41.86$ 、 $b^*=36.26$, 该色料在空气气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 仍具有良好的色度值: $L^*=29.84$ 、 $a^*=20.83$ 、 $b^*=18.17$, 表明 $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ 可使 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的温度稳定性从 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 伽马硫化铈; 溶胶-凝胶法; 莫来石包裹色料

中图分类号: 174.4+5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2455-08

网络出版时间: 2022-08-12

 Na^+ -Doped $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ Bright Red Pigment Coated with Mullite

REN Dewei, LI Yueming, WANG Zhumei, LI Kai, SUN Yi, SONG Fusheng

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University; China National Light Industry Key Laboratory of Functional Ceramic Materials; Energy Storage and Conversion Ceramic Materials Engineering Laboratory of Jiangxi Province, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ is a kind of non-toxic environmental protection red inorganic pigment due to its bright color, intense hiding power and superior ultraviolet resistance. However, its antioxidant temperature is $350\text{ }^\circ\text{C}$. To improve the oxidation resistance temperature of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, a mullite coated Na^+ ion-doped $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ (*i.e.*, $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$) was synthesized by a sol-gel method and a subsequent sulfuration-heating process. The synthetic conditions of mullite as well as the effect of pre-firing temperature on the morphology of precursor and chromaticity value of the coated pigments were investigated, and the thermal stability of the coated pigments was also analyzed. The results show that short rod-like and spheroidal mullite crystals can be synthesized at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h as $n_{\text{Al}}:n_{\text{Si}}=3.2:2.0$, and the optimum chromaticity value (*i.e.*, $L^*=36.24$, $a^*=41.86$, $b^*=36.26$) of the coated pigment can be obtained when the pre-firing temperature is $400\text{ }^\circ\text{C}$. The pigment has a good chromaticity value (*i.e.*, $L^*=29.84$, $a^*=20.83$, $b^*=18.17$) when being in air at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min . This study indicates that $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ can increase the antioxidant temperature of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ from $350\text{ }^\circ\text{C}$ to $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords: gamma cerium sulphide; sol-gel method; mullite coating pigments

在众多红色无机颜料中, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 是应用广泛且唯一能产生高温大红色调的无机色料。然而由于 $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 中含有重金属有毒元素 Cd, 使其在生产、

使用及后续废物处理过程中对人类生命安全及环境带来严重的后果^[1-2]。 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 是一种无毒环保型大红无机色料, 因其色泽鲜艳、遮盖力强、优异的抗

收稿日期: 2021-12-10。 修订日期: 2022-01-09。

基金项目: 国家自然科学基金(51462010); 江西省自然科学基金(20171ACB20022, 20161BAB206132, 20202BABL204015)。

第一作者: 任德威(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李月明(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-10. Revised date: 2022-01-09.

First author: REN Dewei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 920515910@qq.com

Correspondent author: LI Yueming (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lym6329@163.com

紫外能力,使其成为有毒的 $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 大红色料的最佳替代品^[3-5]。但 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 常规的合成温度高达 $1300\text{ }^\circ\text{C}$,且其易溶于酸,易与氧气结合,因而在空气气氛下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 便被氧化失去红色,使得 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 只能应用在低温领域^[6]。

为了降低其合成温度和提高温度稳定性,研究人员开展了离子掺杂降低合成温度的研究。李新等通过 K^+ 掺杂在 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 、 150 min 条件下合成了红度值 $a^*=36.68$ 的大红色料^[7]。刘琪等通过 Sr^{3+} 与 Dy^{3+} 共掺在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 合成了 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ ^[8]。胡飞阳等采用 Ba^{2+} 与 Nd^{3+} 共掺的方法,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 150 min 条件下合成了红度值 $a^*=37.91$ 的大红色料^[9]。

为了提高 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的温度稳定性,研究人员提出了在 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 外面包裹 1 层温度稳定性与化学稳定性强,不与色料反应,不影响色料发色的物质来改善其性能。陈镇华等^[10]以 CTAB 为模板剂、六次甲基四胺为沉淀剂采用水解法制备了 ZnO 包裹的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ [记为 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3@\text{ZnO}$] 色料,达到了吸收 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 分解出的 H_2S 和提高 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 抗氧化温度的目的。高铁群等^[11]采用反相微乳液法制备 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3@\text{MgAl}_2\text{O}_4$,将包裹 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 色料抗氧化温度提高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。然而, ZnO 包裹色料耐热性能有限,加热易收缩,使得色料易暴露在空气下;通过 MgAl_2O_4 包裹的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 颜色发暗,改变了色料原本的颜色。同时也有使用 SiO_2 和 ZrSiO_4 作为包裹体,但 SiO_2 在釉料的使用中会受到碱金属离子的破坏,从而失去对色料的保护效果; ZrSiO_4 的合成温度高并且合成条件比较复杂。

莫来石是一种具有高温稳定性以及高的强度、抗蠕变性和耐腐蚀性,低的热膨胀率的晶体材料,同时还具有高的折射率,若将其作为包裹体,能够在不影响色料发色的情况下,提升色料的化学稳定性及温度稳定性。Wen 等^[12]采用溶胶-凝胶喷涂技术在 SiC 涂层 C/C 复合材料表面沉积莫来石涂层,莫来石/ SiC 涂层可有效保护 C/C 复合材料在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化长达 100 h ,质量损失仅为 $6.85\times 10^{-3}\text{ g/cm}^2$,相应的质量损失速率为 $6.85\times 10^{-5}\text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ 。Jing 等^[13]采用溶胶-凝胶法和烧结工艺,在不锈钢表面制备了不同厚度的莫来石薄膜,具有 3 层莫来石膜的样品具有优异的高温抗氧化性,但质量增益和氧化剥落质量仅为 4.6% 和 34% 。以莫来石晶体为包裹体包裹色料的研究鲜见报道,可能原因是莫来石晶体易定向生长,导致包覆效率大幅降低^[14-16]。

本工作首先研究了不同铝硅比对合成莫来石晶

体形貌的影响,在此基础上,以 Na^+ 为掺杂离子降低 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的合成温度和改善色料呈色,依据课题组前期研究获得的最优摩尔比 $n_{\text{Na/Ce}}=0.15$,采用溶胶-凝胶法制备含 Na^+ 、 Ce^{3+} 的铝硅凝胶并将凝胶低温燃烧制备前驱体粉末,通过固-气结合硫化工艺,获得了抗氧化温度达 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的莫来石包裹 Na^+ 掺杂的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 大红色料。

1 实验

以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源、 NaNO_3 为掺杂离子 Na^+ 源、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铝源、乙醇和水为共溶剂、尿素为碱源,制备 CeO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合前驱体,其中:尿素作为添加剂可缓慢分解生成 NH_4^+ , NH_4^+ 一方面可以提高溶液 pH 值,促进硅酸缩聚成硅胶;另一方面促进铝的水解缩聚,随着氨的缓慢加入,硅和铝发生共聚最终形成凝胶。化学品和溶剂均为分析纯。

1.1 莫来石的合成

按照 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=(2.5\sim 3.5):2.0$ 、 $n(\text{Al}):n(\text{尿素})=1:1$ 、 $n(\text{TEOS}):n(\text{水}):n(\text{无水乙醇})=1:2:4$ 配置前驱体溶液(n 为摩尔)。将样品称量好放入烧杯中密封,磁力搅拌 2 h 使原料混合均匀,然后放入 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中反应 $12\sim 24\text{ h}$,再将烘箱调至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 使尿素分解,提供 NH_4^+ ,制造碱性环境,溶胶进一步水解缩聚形成凝胶,凝胶老化 1 d 后,将烘箱调至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 形成干凝胶,干凝胶研磨成粉末,将粉末分别在 1200 、 1250 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 制得莫来石。

1.2 莫来石包裹 Na^+ 掺杂 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的合成

1.2.1 前驱体制备 按照 $n(\text{Ce}):n(\text{Al}):n(\text{Si}):n(\text{Na}):n(\text{尿素})=1.00:5.00:3.10:0.15:5.00$ 、 $n(\text{TEOS}):n(\text{水}):n(\text{无水乙醇})=1:2:4$ 配置前驱体溶液,将样品称量好放入烧杯中密封,磁力搅拌 2 h 使原料混合均匀,此时溶液 $\text{pH}=1$ 左右,然后放入 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中反应 $12\sim 24\text{ h}$,再将烘箱调至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 使尿素分解以促进溶胶进一步水解缩聚形成凝胶,凝胶老化 1 d 后,将烘箱调至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 形成干凝胶,干凝胶研磨成粉末,将粉末分别在 170 、 400 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 制得前驱体样品。

1.2.2 硫化升温煅烧 将前驱体样品放入 Al_2O_3 瓷舟中,并在管式炉中进行升温硫化、煅烧,最后制得莫来石包裹的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 大红色料。首先将管式炉抽真空至真空度为 10^{-3} Pa ,以除去炉内空气,随后用 Ar 气以 200 mL/min 的速率填充作为保护气氛,以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 后,将 Ar 气通入 CS_2

中, 采用鼓泡的方式引入硫源, 继续以 5 °C/min 升至 850 °C 后保温 2 h 硫化, 硫化结束后, 将炉内气氛切换为 Ar 气, 以 5 °C/min 的速率升温至 1 300 °C 保温 3 h 煅烧合成莫来石, 煅烧结束后随炉冷却, 冷却至室温后关闭 Ar 气并取出样品。

1.3 样品表征

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700E 型场发射电子显微镜(FE-SEM), 分析莫来石和包裹色料的形态和微观结构。使用德国 Bruker 公司生产的 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶 K_{α} ($\lambda=0.15418$ nm), 2θ 范围为 10°~70°, 扫描速率为 2(°)/min, 步长为 0.02°, 工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA。使用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM), 测试色料的包裹形态和莫来石相。使用美国 Thermo Fisher 公司生产的 K-Alpha 型 X 射线电子能谱(XPS), 测定铈的化学价。使用德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449C 型热分析仪, 进行热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC)。升温速率为 5 °C/min, 测试温度范围为室温至 1 000 °C。使用中国杭州研特科技有限公司生产的 ACM 402 型颜色分析仪, 测量色度数据(使用 CIE 实验室参数), 其中 L^* 、 a^* 和 b^* 分别表示亮度、红色和黄色值。使用美国 Thermo 公司生产的 Nicolet 5700 型 Fourier 红外光谱分析仪(FT-IR), 在 400~4 000 cm⁻¹ 的范围内对具有不同预烧结温度的凝胶转变和前驱体粉末进行表征。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度对莫来石合成的影响

图1为摩尔比 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3:2$ 时不同烧结温度下合成莫来石的XRD谱。由图1可见, 当温度为1 200 °C

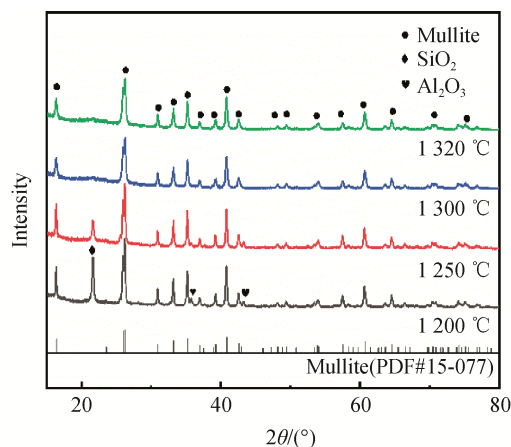


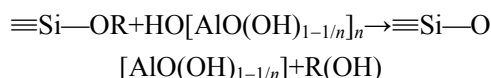
图1 不同温度下合成莫来石的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of mullite synthesized at different temperatures

时, 已经出现了莫来石晶相, 但同样有很强的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 晶体的衍射峰; 当温度为 1 250 °C 时, Al₂O₃ 与 SiO₂ 的衍射峰减弱, 莫来石的衍射峰增强; 当温度为 1 300 °C 时, 只有莫来石晶体的衍射峰, 而 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的衍射峰几乎完全消失; 当温度上升至 1 320 °C 时, XRD 谱变化不明显。因此, 当烧结温度为 1 300 °C 时即可合成莫来石。

2.2 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 对莫来石形貌的影响

在溶胶-凝胶法中, Al(NO₃)₃·9H₂O 被水解聚缩合, 形成 AlO(OH)胶体粒子, 这些颗粒与 TEOS 在水-乙醇的介质中反应, 在颗粒周围形成 SiO₂ 层, 具体反应如下^[17]:



Al³⁺水解缩聚后是四面体配位的形式, 随着温度上升羟基被去除, Al³⁺逐渐转为八面体配位并伴随着铝尖晶石的形成, SiO₂ 与铝尖晶石反应生成莫来石^[18], 因此 SiO₂ 含量也导致莫来石微观形貌的变化。

图 2 为烧结温度为 1 300 °C 时, 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 合成莫来石的 SEM 照片。由图 2 可见, 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=2.5:2.0$ 时, 大部的莫来石晶体为三角锥状; 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=2.8:2.0$ 时, 莫来石晶体显示了三角锥状和圆柱状形貌; 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.0:2.0$ 时, 莫来石形成类似针状晶体; 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.2:2.0$ 时, 莫来石形成短棒状和类球状晶体; 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.5:2.0$ 时, 莫来石晶体显示了不规则形貌, 同时也出现少量三角锥状晶体。不同形貌莫来石晶体的出现主要受到莫来石的结晶特征和铝硅比的影响^[19]。

图3为1 300 °C 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 合成莫来石的XRD谱。由图3可以看出, 当 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=2.5:2.0$ 、 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=2.8:2.0$ 时, 相较其它3个组分显示了更强的SiO₂晶体衍射峰, 由于成份中存在过量SiO₂, 在 1 300 °C 时转化为晶体SiO₂。若将三角锥状或圆柱状莫来石晶体作为包裹体时, 可能会出现包裹不致密的情况。因此选择 $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.2:2.0$ 时较为适宜。

2.3 不同预烧温度对前驱体形貌及色料色度的影响

图 4 为不同预烧温度下前驱体的 SEM 照片。由图 4 可以看出: 预烧温度为 170 °C 时, 前驱体颗粒大量团聚黏接在一起, 表面附着有机物, 颗粒呈现不规则形貌; 当温度升高到 400 °C 时, 颗粒较为分散, 其团聚程度明显降低, 有机物被完全氧化。由图 4c 和图 4d 可以看出: 颗粒表面有大量微孔, 这是由于有机物被完全氧化分解形成 CO₂, 在颗粒表面及内部留下气孔; 当温度升高到 600 °C 时, 由于

温度偏高反应较快, 导致颗粒较大且有轻微团聚, 使得深层有机物未被完全氧化, 影响硫化后的颜色。以上结果表明, 预烧有利于颗粒分散, 在颗粒表面

与内部形成气孔, 使得硫化过程中 CeO_2 能与 CS_2 气体充分接触, 提升硫化效果, 并且最佳预烧温度为 400°C 。

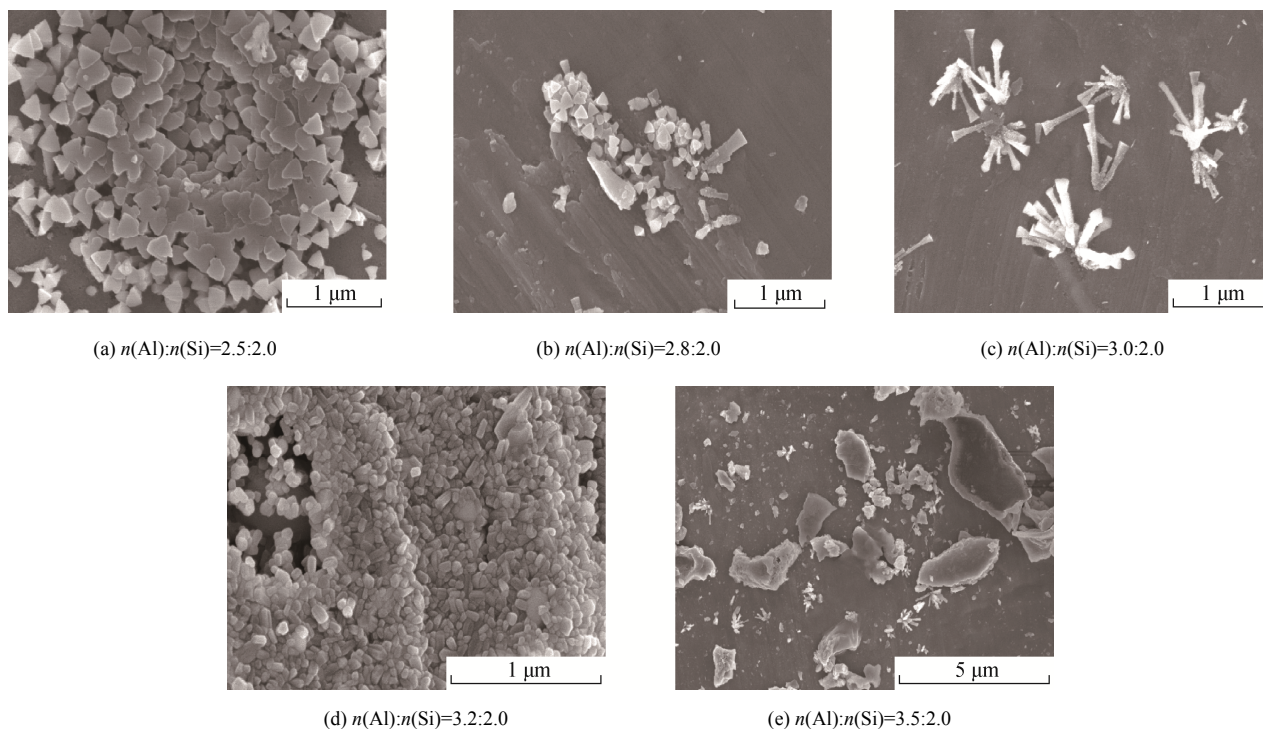


图2 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 合成莫来石的SEM照片

Fig. 2 SEM images of mullite synthesized with different

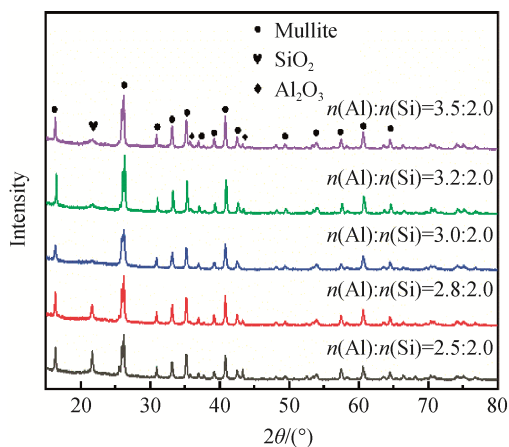


图3 不同 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 合成莫来石的XRD谱

Fig. 3 XRD images of mullite synthesized by different $n(\text{Al}):n(\text{Si})$

图5为前驱体在不同温度下预烧1 h的红外光谱, 表1为其特征峰对应化学键的属性。由图5和表1可见, 样品中 3440 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1} 2个吸收峰对应水分子羟基的拉伸和弯曲振动^[20], 随着煅烧温度的升高, 其峰值减弱, 表明吸附水含量减少; 3150 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 2个吸收峰分别对应N—H的拉伸吸收振动和C—N的拉伸吸收振动^[21], 随着煅烧温度的升高,

2个吸收峰逐渐消失, 表明尿素被去除; 2359 cm^{-1} 和 2333 cm^{-1} 2个吸收峰表示样品中的可溶性 CO_2 (尿素分解产生 CO_2)^[22]。 1083 cm^{-1} 和 1042 cm^{-1} 2个吸收峰表示Al—O—Si, 根据文献[23], Si—O—Si的伸缩振动位于同一区域。 818 cm^{-1} 和 741 cm^{-1} 对应Al—OH、Si—OH的拉伸振动, 随着温度上升这些表面羟基被去除^[24]。

表2为不同预烧温度制备的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3@\text{mullite}$ 的色度, 颜色的变化主要受到残留有机物和折射率的影响。若残留有机物被包裹在莫来石中无法被去除, 会导致红度值大幅下降。折射率主要受到颗粒团聚的影响, 当颗粒团聚程度大时相应的折射率会减小, 红度值也会减弱。预烧温度为 400°C 时, 可完全除去有机物, 且团聚程度最小, 硫化后有最佳的色度值。

2.4 物相结构分析

图6为最佳色度样品的XRD谱。由图6可见, 该样品只有 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 和莫来石2种晶体, 没有其他杂相, 表明硫化升温煅烧可以实现 CeO_2 完全转变为 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 晶体和形成莫来石晶体。

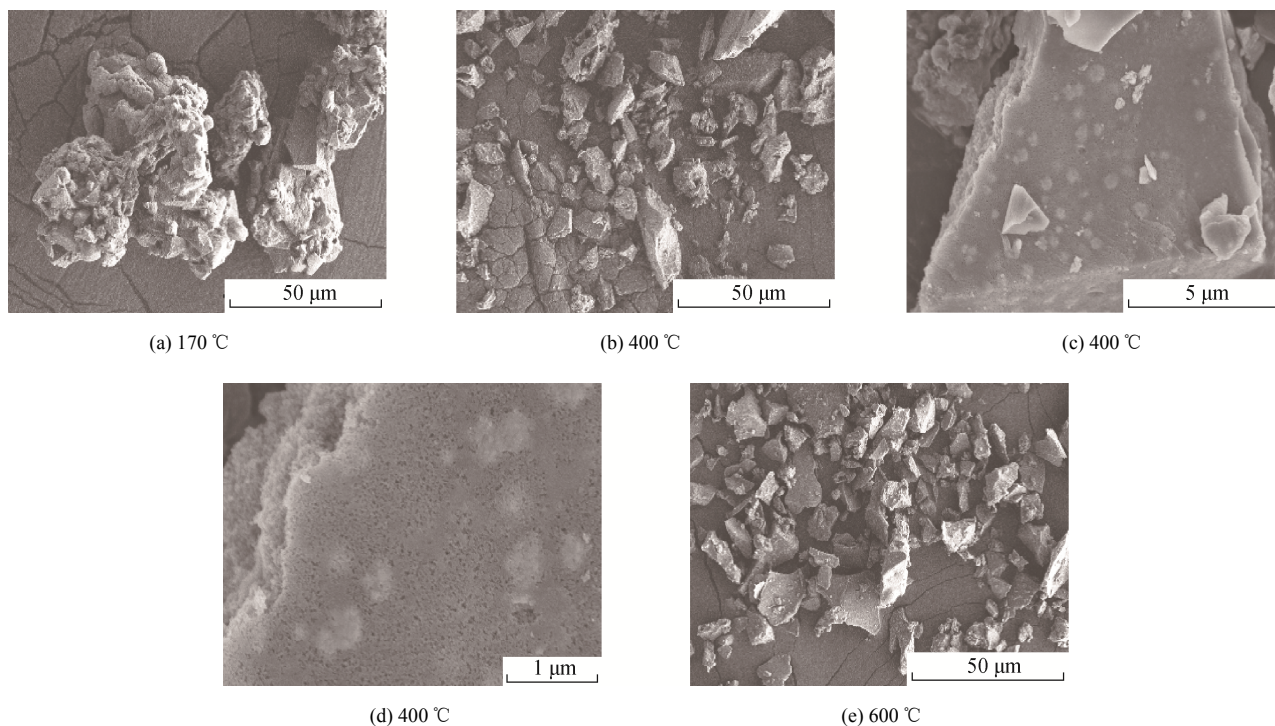


图4 不同温度下预烧先驱体1 h的SEM照片

Fig. 4 SEM images of precursors at different temperatures for 1 h

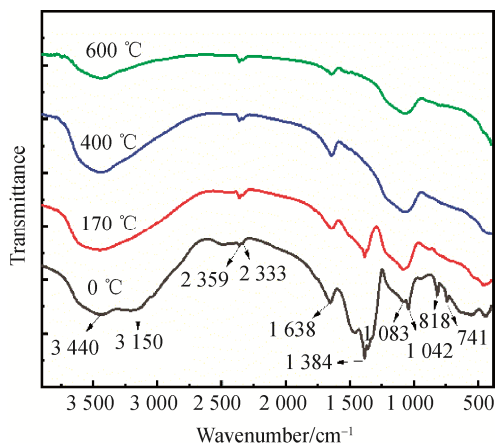


图5 不同温度下预烧先驱体1 h的FT-IR谱

Fig. 5 FT-IR pattern of the precursor sintered at different temperatures for 1 h

表1 不同预烧结温度下先驱体的键合属性

Table 1 Bond attributions of precursors with different pre-sintering temperatures

Wavenumber/cm ⁻¹	Group attribution	Reference
3 440, 1 638	H—OH	[15]
3 150	N—H	[16]
2 359, 2 333	C=O	[17]
1 384	C—N	[15]
1 083, 1 042	Al—O—Si or Si—O—Si	[18]
818, 741	M—OH	[19]

表2 不同预烧温度下制备的 $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ 的色度
Table 2 Chromaticity of $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ prepared at different pre-sintering temperatures

$T/^\circ\text{C}$	L^*	a^*	b^*	Chromaticity coordinate(x, y)
0	32.85	35.26	26.55	(0.528 8, 0.350 4)
170	39.63	37.35	39.31	(0.545 3, 0.372 5)
400	35.21	41.48	34.26	(0.560 6, 0.352 6)
600	35.03	38.46	30.05	(0.540 7, 0.351 6)

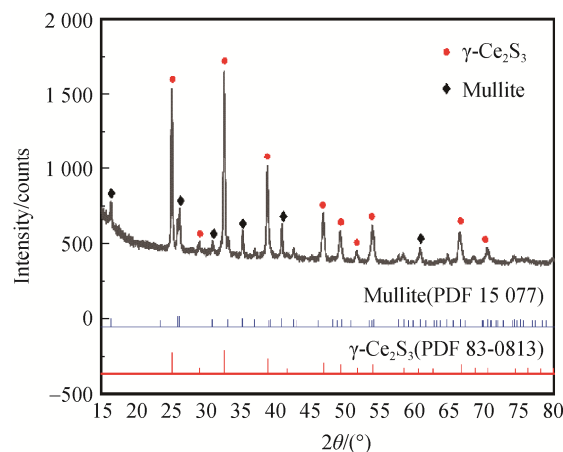
图6 $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ 的XRD谱Fig. 6 XRD pattern of $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$

图7为 $\gamma\text{-[Na]-Ce}_2\text{S}_3\text{@mullite}$ 的XPS光谱。由图7可见, 样品由Al、Si、Ce、S、O、Na和C组成, C1s峰为C峰(285.36 eV), 由测试基底引入。利用优势分峰软件拟合的Ce 3d₅的分峰图, 由于Ce 3d的自旋分裂, 轨道分为2部分, 3d_{3/2}和3d_{5/2}, 由4个峰u⁰(900.47)、

v^0 (882.28)、 u^1 (904.06 eV) 和 v^1 (885.63 eV) 组成, $Ce(III)=u^0+v^0+u^1+v^1$ [25], 这证明Ce是以 Ce^{3+} 的形式存在, 证实经过硫化处理得到的样品为 $\gamma-Ce_2S_3$ 。

图8为 $\gamma-[Na]-Ce_2S_3@mullite$ 的TEM和HR-TEM照片、EDS能谱和电子衍射谱。由图8a可见, $\gamma-Ce_2S_3$ 的包裹不是简单的颗粒混合, 而是 $\gamma-Ce_2S_3$ 被莫来石镶嵌包裹, 对黑色区域和透明区域分别做EDS分析。由

图8b可见, Cu为基底负载材料, 黑色区域A由Ce、O、S、Al和Si组成, 结合XRD分析结果证明是 $\gamma-Ce_2S_3$ 和莫来石晶体。透明区域B由Al、O和Si组成, 结合XRD分析结果证明是莫来石晶体。透明区域B的HR-TEM照片(图8c)显示了清晰的晶格条纹, 表明样品有良好的结晶度, 通过其电子衍射(图8d)计算出晶面间距为0.5397 nm, 即为莫来石的(110)晶面。

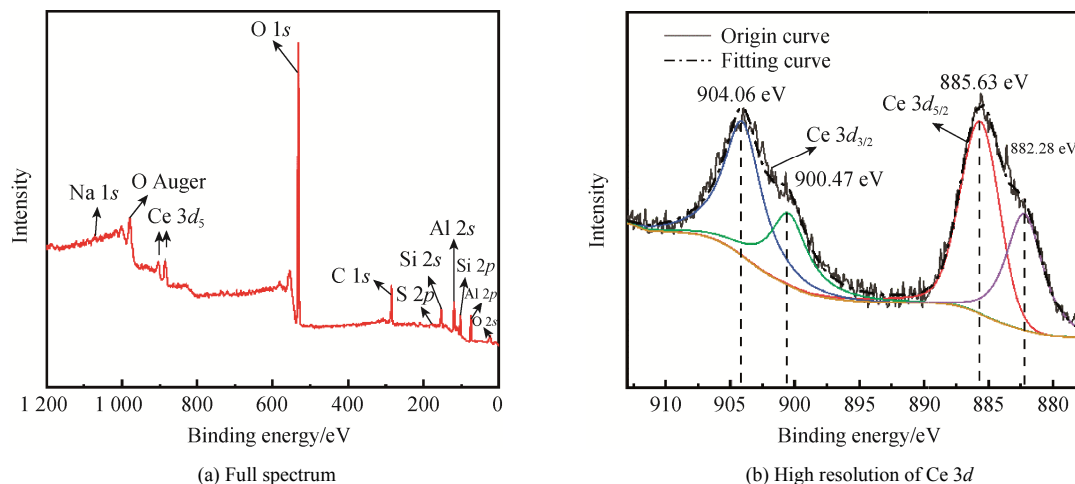


图7 $\gamma-[Na]-Ce_2S_3@mullite$ 的XPS光谱
Fig. 7 XPS spectrum of $\gamma-[Na]-Ce_2S_3@mullite$

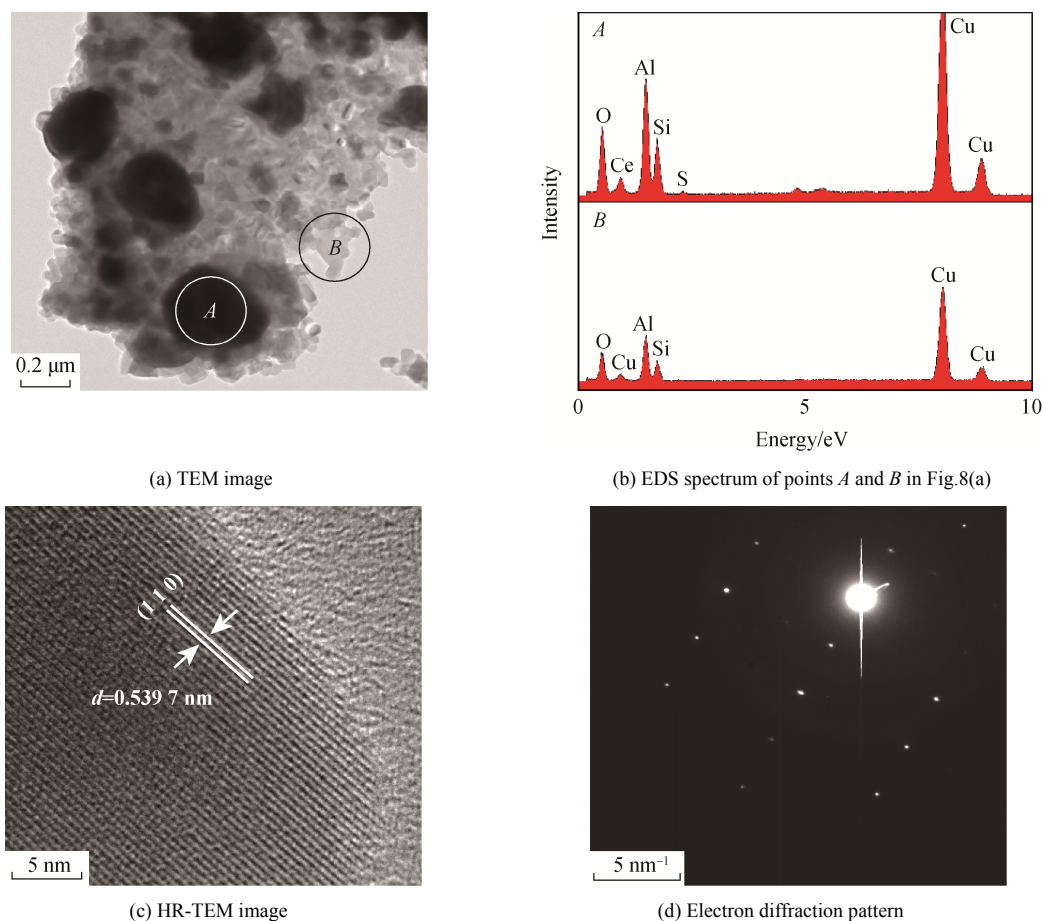


图8 $\gamma-[Na]-Ce_2S_3@mullite$ 的TEM和HR-TEM照片、EDS能谱和电子衍射谱
Fig. 8 TEM and HR-TEM images, EDS and electron diffraction spectra of $\gamma-[Na]-Ce_2S_3@mullite$

相较于核壳结构, 镶嵌结构的包裹色料在使用过程中若被损坏, 只会损坏到外层镶嵌较浅的色料, 镶嵌在内部较深位置的色料会得到保护。而核壳结构的包裹色料外壳一旦被破坏, 便失去了对色料的保护效果。镶嵌结构的形成经过以下3个阶段:

1) 随着尿素水解溶液的pH升高, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水解形成 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 胶体粒子, TEOS经过脱水缩合形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 附着在 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 周围; 2) 经过干燥和预烧处理后形成无定形的 Al_2O_3 和 SiO_2 , CeO_2 随机镶嵌分布其中; 3) 经过硫化升温煅烧形成了莫来石包裹的 γ -Ce₂S₃大红色料。镶嵌结构相较于核壳结构理论上包裹率为100%, 但由于实验过程中存在误差, 对实际包裹率进行了简单计算, 称取一定质量的包裹色料, 将其浸泡在浓度为1 mol/L的硝酸溶液中24 h, 失去的质量即为未包裹的 γ -Ce₂S₃, 结果测得包裹率约为70%。

2.5 色料热稳定性分析

图9为TG-DTA曲线和不同温度下煅烧 γ -[Na]-Ce₂S₃@mullite的XRD谱。由图9a可见, 颜色最佳样品的热重分析和差热分析曲线, 测试条件为空气气氛。在DTA曲线中180℃处的吸热峰对应吸附水被除去, 330℃处吸热峰代表未被包裹的 γ -Ce₂S₃被氧化, 490、735、832、973℃处的吸热峰为不同深度的 γ -Ce₂S₃被氧化为CeO₂。TG曲线表明包裹色料在空气气氛下室温~1 000℃的质量损失, 仅为2.41%。说明莫来石能够较好的包裹住 γ -Ce₂S₃并能够很好的保护 γ -Ce₂S₃不被氧化。

为进一步测试包裹色料的温度稳定性, 将样品置于空气气氛下、不同温度下保温10 min, 结果如图9b所示: 在800℃之前均显示只有莫来石和 γ -Ce₂S₃相的存在, 当温度提升至900℃时出现了CeO₂相。通过不同温度煅烧后的色度图(图10)可以看出,

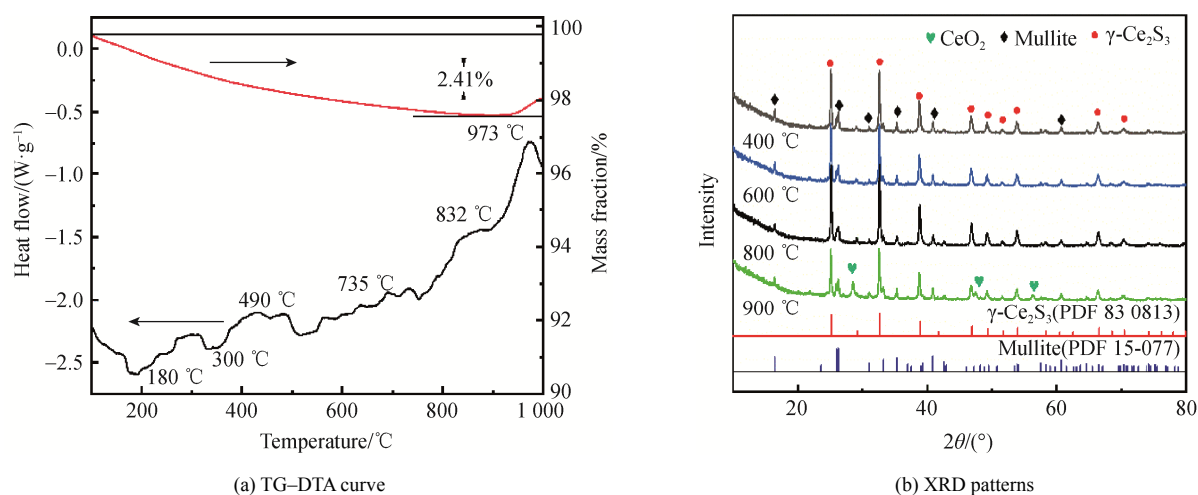


图9 TG-DTA曲线和不同温度下煅烧 γ -[Na]-Ce₂S₃@mullite的XRD谱
Fig. 9 TG-DTA curves and XRD patterns of calcined γ -[Na]-Ce₂S₃@mullite at different temperatures

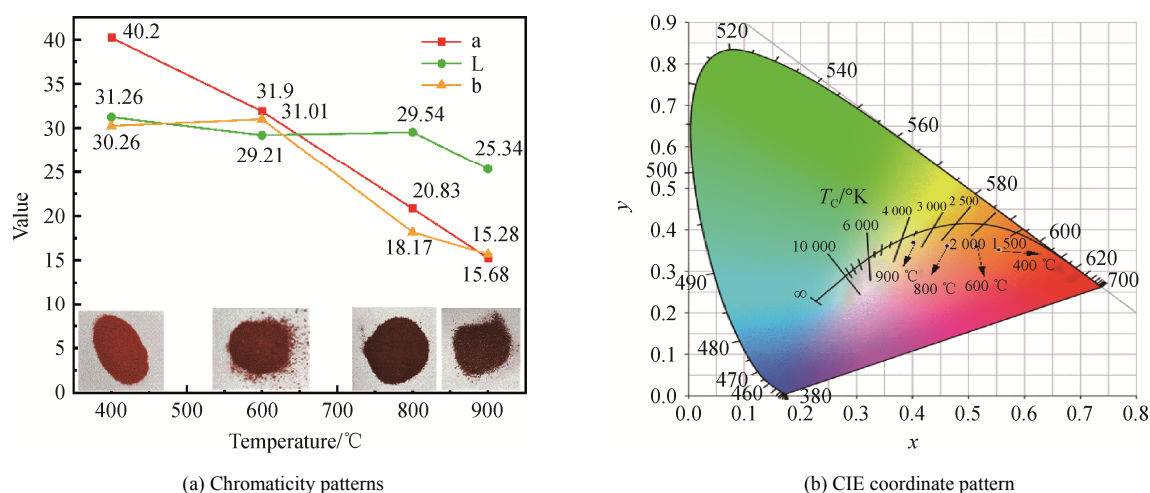


图10 不同温度下煅烧 γ -[Na]-Ce₂S₃@mullite的色度图及其CIE坐标图
Fig. 10 Chromaticity and CIE coordinates of calcined γ -[Na]-Ce₂S₃@mullite at different temperatures

γ -[Na]- Ce_2S_3 @mullite在400 °C煅烧后颜色基本不变($L^*=31.26$ 、 $a^*=40.2$ 、 $b^*=30.26$)、800 °C煅烧后仍保持较好的红色($L^*=29.54$ 、 $a^*=20.83$ 、 $b^*=18.17$)，通过莫来石包裹的 γ - Ce_2S_3 可以将温度稳定性从350 °C提升至800 °C。

3 结论

1) 不同的铝硅比对合成莫来石的形貌有很大影响，当烧结温度为1300 °C保温3 h， $n(\text{Al}):n(\text{Si})=3.2:2$ 时，可合成短棒状和类球状莫来石晶体。

2) 当前驱体预烧温度为400 °C、 γ -[Na]- Ce_2S_3 @mullite时具有良好的色度值 $L^*=36.24$ 、 $a^*=41.86$ 、 $b^*=36.26$ 。

3) γ -[Na]- Ce_2S_3 @mullite在空气气氛下800 °C处理10 min仍具有较好的色度值： $L^*=29.54$ 、 $a^*=20.83$ 、 $b^*=18.17$ ，极大的提升了 γ - Ce_2S_3 的热稳定性。

参考文献:

- [1] ZHOU Y, DENG J. Production of ZrSiO_4 -Cd ($\text{S}_x\text{Se}_{(1-x)}$) pigments by Sol-coprecipitation[J]. Nat Sci J Xiangtan Univ, 2011, 33(1): 69–72.
- [2] XUAN Z, MENG L, WEI S. Production of Cd ($\text{S}_x\text{Se}_{(1-x)}$) red ceramic pigments by wet process to solid solution[J]. Sci Technol Eng, 2013: 13(10): 2884–2886, 2895.
- [3] Maestro R. Use of coloured pigments based on rare earths sulphurs in plastics, paints, or vanishes[P]. European Patent: EP0203838 (A2), 1986. 12. 03.
- [4] Maestro Patrick. Use of coloured pigments based on rare earths sulphurs in plastics, paints, or vanishes[P]. European Patent: EP0203838 (A2), 1986. 12. 03.
- [5] Hirai Shiji, Nishimura Satoyuki, Kamimura Youichiro. Rare earth sulfide sintered compact and method for producing the same[P]. Japan Patent: JP2005060122 (A), 2005. 03. 10.
- [6] 李月明, 李新, 宋福生, 等. γ - Ce_2S_3 大红色料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(4): 455–470.
LI Yueming, LI Xin, SONG Fusheng, et al. J Ceram (in Chinese), 2020, 41(4): 455–470.
- [7] LI Xin, LI Yueming, SONG Fusheng, WANG Zhumei, et al. Study of K^+ doping on structure and properties of γ - Ce_2S_3 [J]. J Rare Earths, 2020, 38(7): 776–783.
- [8] LI Y, LIU Q, SONG F, et al. Effect of Sr^{2+} and Dy^{3+} co-doping on coloration and temperature stabilization of a γ - Ce_2S_3 red pigment[J]. J Rare Earths, 2020, 38(2): 213–218.
- [9] 胡飞阳, 李月明, 王竹梅, 等. Ba^{2+} - Nd^{3+} 共掺杂型 γ - Ce_2S_3 大红色料的制备及其性能研究[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(3): 466–473.
HU Feiyang, LI Yueming, WANG Zhumei, et al. J Ceram (in Chinese), 2021, 42(3): 466–473.
- [10] 陈镇华, 李月明, 王竹梅, 等. ZnO 包裹 γ - Ce_2S_3 大红色料的制备及其温度稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 413–419.
CHEN Zhenhua, LI Yueming, WANG Zhumei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 413–419.
- [11] GAO Y Q, LI Y M, WANG Z M, et al. Preparations and characterizations of γ - Ce_2S_3 red pigments from Pr-doped CeO_2 with improved thermal stabilities[J]. Appl Phys A, 2018, 124(2): 151–155.
- [12] MA J, WEN N, WANG R, et al. Effect of mullite film layers on the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel[J]. Coatings, 2021, 11(8): 880.
- [13] WEN Z L, PENG X, LI Z, et al. Microstructure and oxidation behavior of sol–gel mullite coating on SiC-coated carbon/carbon composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(14): 3789–3796.
- [14] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite—A review[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(2): 329–344.
- [15] LZAIC B, H Krüger, KAINDL R, et al. Superstructure of mullite-type $\text{KAl}_3\text{O}_{14}$ [J]. Chem Mater, 2013, 25(3): 496–502.
- [16] EBADZADEH T. Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite[J]. J Alloys Comp, 2010, 489(1): 125–129.
- [17] PASK J A, ZHANG X W, TOMSIA A P, et al. Effect of sol–gel mixing on mullite microstructure and phase equilibria in the α - Al_2O_3 - SiO_2 system[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(10): 704–707.
- [18] GERARDIN C, SUNDARESAN S, BENZIGER J, et al. Structural investigation and energetics of mullite formation from sol–gel precursors[J]. Chem Mater, 1994, 6(2): 160–170.
- [19] 张桂敏, 王玉成, 傅正义, 等. 单相胶的化学组成对莫来石微观结构及红外透波性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(6): 987–993.
ZHANG Guimin, WANG Yucheng, FU Zhengyi, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(6): 987–993.
- [20] PADMAJA P, ANILKUMAR G M, MUKUNDAN P, et al. Characterisation of stoichiometric sol–gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Inter J Inorg Mater, 2001, 3(7): 693–698.
- [21] BERAN A, VOLL D, SCHNEIDER H. Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(14): 2479–2485.
- [22] PANDA R N, HSIEH M F, CHUNG R J, et al. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique[J]. J Phys Chem Solids, 2003, 64(2): 193–199.
- [23] SUSLOVA E V, TUROVA N Y. On the interaction of tetraethoxysilane with metal alkoxides: Sol–gel synthesis of alkaline-earth metal silicates[J]. Russian J Inorg Chem, 2006, 51(12): 1846–1854.
- [24] MISHRA A K, CHATTOPADHYAY D K, SREEDHAR B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progr Organ Coatings, 2006, 55(3): 231–243.
- [25] BÊCHE E, CHARVIN P, PERARNAU D, et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide ($\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$)[J]. Surf Interface Anal, 2008, 40(3/4): 264–267.