



钴蓝的制备及改性研究

吴 瑶, 郭 英

(中国民航大学理学院, 天津 300300)

摘 要: 采用掺杂 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 以及沉淀包裹 $BaSO_4$ 法对钴蓝颜料进行改性, 以提高其光学性能. 利用紫外可见光谱分析 (UV), X 射线衍射 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 方法对样品进行分析测试, 研究和探讨了 CoO 含量、烧成温度以及 MgO 、 BaO 和 $BaSO_4$ 对钴蓝颜料反射率的影响, 特别是对波长 439 nm 和 600 nm 处的反射率的影响规律. 结果表明, 在 1250 °C 下煅烧 8h, 制备的 MgO 含量为 1.0% 的样品能达到较好的光学性能.

关键词: 改性; 热处理; 钴蓝颜料; 掺杂; 反射率;

中图分类号: TQ622.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0044-04

Research of Preparation and Modification of Cobalt Blue

WU Yao, GUO Ying

(College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: Cobalt blue was modified by doping Mg^{2+} and Ba^{2+} and packing $BaSO_4$ to improve cobalt blue pigments' optical property. The characteristics of the samples were investigated by Ultraviolet spectrum analysis (UV), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The influences of the content of CoO , calcining temperature, MgO , BaO , $BaSO_4$ on the reflectivity of the pigments, especially at the wavelength of 439 nm and 600 nm were analyzed. The results show that the sample containing 1.0% MgO possesses a good optical property when calcined at 1250°C about 8h.

Keywords: modification; annealing; cobalt blue pigment; dope; reflectivity

钴蓝是一种具有尖晶石型晶体结构的颜料, 主要组成为氧化钴 (CoO) 和氧化铝 (Al_2O_3), 也称为铝酸钴 ($CoAl_2O_4$). 高品质的钴蓝作为一种附着在荧光体表面的蓝色着色颜料而应用在彩色显像管中. 现在生产中使用的钴蓝是不含其他金属离子的纯 $CoAl_2O_4$, 这种类型的钴蓝并不能很好地满足彩色显像管的各项技术, 主要存在以下的问题^[1]:

(1) 钴蓝的发光色与荧光体的发光色不一致, 使蓝色光的辉度产生了一定程度的降低.

(2) 增加钴蓝颜料中 Co 的含量, 在得到着色力好的颜料的同时对蓝光的反射率降低, 辉度下降.

制备钴蓝颜料的方法主要有: 干法、湿法和 MOCVD 法^[2]. 通过引入一定量的其他金属离子, 可以影响钴蓝颜料的性能, 目前所添加的阳离子主要有: Zn^{2+} , La^+ , Y^{3+} 等^[3]. 日本公开专利^[1]报道, Mg^{2+} 掺杂能提高钴蓝颜料的光学性能. Ba^{2+} 对群青颜料的色调有明显影响^[4], 但是没有其对钴蓝颜料光学性能

影响的报道, 因此, 本文通过在纯钴蓝颜料中掺杂 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 以及沉淀包裹 $BaSO_4$ 的方法改善钴蓝颜料的光学性能, 同时根据钴蓝颜料配合料在反应过程中的变化分析了烧成温度对钴蓝颜料产品性能的影响.

1 实验过程

钴蓝颜料先驱体制备过程: 将 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 和 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 以一定的配比溶解于去离子水中, 控制温度在 45°C, 强力搅拌, 1h 后结束反应, 烘干 (温度 < 100°C) 可得到粉红色 $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 粉末. 反应中以一定比例加入 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 和 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 则可得到 $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的均匀沉淀混合物.

煅烧法工艺过程: 将合成的 $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 与 $BaSO_4$ 、 $Al(OH)_3$ 以一定配比混合球磨, 在 1250°C 下煅烧并保温 8 h 得到产品.

收稿日期: 2006-12-18; 修回日期: 2007-05-14

作者简介: 吴瑶 (1963—), 女, 天津人, 工程师, 乌克兰国立航空大学访问学者.

实验中制备了 CoO 含量 (质量分数) 为 37.0%、38.0%、39.0% 和 40.0% 的 4 组样品, 每组中 MgO 含量按 0、1.0%、1.5%、2.0% 的规律变化. 制备了 CoO 含量为 37.0%, BaO 的含量分别为 0、1.0%、1.5%、2.0% 的样品, 该组样品编号记为 1#、2#、3#、4#.

沉淀法工艺过程: 纯钴蓝颜料水磨 8 h, 并稀释为 10% 悬浮液; 在 60 °C 下, 加入 Na_2SO_4 , 再升温到 70 °C, 缓慢加入 BaCl_2 , 反应 1 h, 沉淀烘干. 样品记为 5#.

本实验采用 UV-365 型紫外-可见光光度仪, 量程为 350 ~ 700 nm, 扫描速率为 200 nm/min, 测定样品反射光谱. 在 BDX-3300 型自动 X 射线衍射仪上用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线分析相组成. 采用扫描电子显微镜观察样品的显微结构.

2 结果与讨论

2.1 CoO 含量、烧成温度和粒度对钴蓝反射率性能的影响

钴蓝颜料性能的优劣主要取决于对蓝色、黄色可见光的反射率以及蓝色光的饱和度^[3]. 对于彩色颜料, 着色力主要取决于光的吸收, 即主要取决于化学物质的本质^[4]. 因此, 在提高颜料对蓝色可见光的反射率以保证具有纯正的蓝色以及较好的饱和度的同时, 还要尽可能降低对黄色可见光的反射率以具有较好的着色力. 图 1、图 2 分别为 MgO 含量为 1.0%, CoO 含量分别为 37.0%、38.0%、39.0% 和 40.0% 的 4 组试样, 在可见光 439 nm 和 600 nm 处的反射率以及反射率差值的变化曲线. 随 CoO 含量升高, 439 nm 处的反射率, 即钴蓝颜料对蓝色光的反射率, 逐渐下降, 而在 600 nm 处的反射率, 即对黄色光的反射率, 保持在 9.0% 左右, CoO 的含量为 40.0% 时稍有上升, 因此, 两处的反射率之差也随着 CoO 含量的上升而下降, 图 2 反映了这种变化趋势.

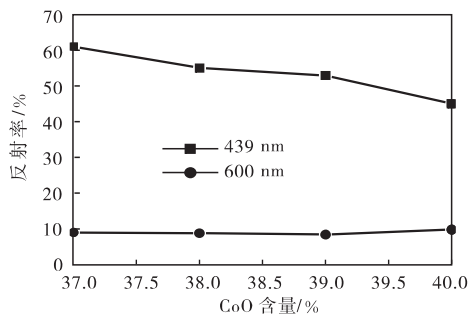


图 1 CoO 含量对反射率的影响

Fig.1 Influence of content of CoO on reflectivity

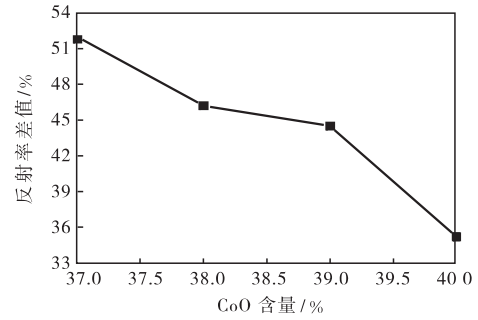


图 2 CoO 含量对反射率差值的影响

Fig.2 Influence of content of CoO on reflectivity-difference

不同温度下烧成的钴蓝颜料样品的反射率随波长的变化见图 3. 1 250 °C 下烧成的样品在 439 nm 处有一个明显的反射峰, 在波长 600 nm 处的反射率只有 10% 左右, 而在 1 180 °C 下烧成的样品在波长 400 ~ 500 nm 之间的反射率明显偏低, 最高峰出现在波长 500 nm 处, 其色调明显偏向蓝绿色, 相应的在波长 600 nm 处的反射率也较高. 所以无论从颜料的着色力还是从饱和度方面, 高温以及足够的保温时间对颜料的性能都十分重要.

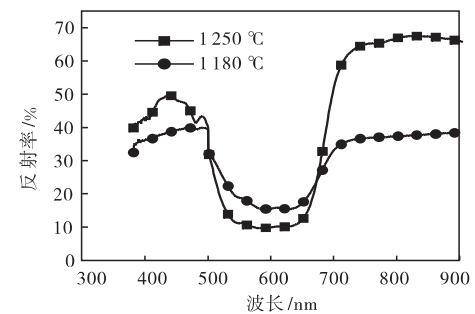


图 3 烧成温度对反射率的影响

Fig.3 Influence of calcining temperature on reflectivity

据文献报道^[5]: 配合料在升温过程中分解为 CoO 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CoO 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 紧密接触在 1215 °C 下反应生成 CoAl_2O_4 晶体. 升高温度能加快反应进程并保证反应完全进行, 温度过低会造成反应不完全而影响反射率. 图 4 为不同温度下煅烧的纯钴蓝颜料的 XRD 图, 从图中可以看出在 1 250 °C 保温足够长时间的样品中含有 CoAl_2O_4 和少量 Al_2O_3 , 反应进行得很完全, 色调较为纯正; 由于烧成温度过低, 固相反应不完全, 1 180 °C 下保温足够长时间的样品不仅含有 CoAl_2O_4 和 Al_2O_3 , 还有未反应的杂质 CoO 残留在样品中, 使钴蓝颜料的色调偏向 CoO 的蓝绿色.

图 5 是在 1 250 °C 下煅烧 8 h 的钴蓝颜料样品球磨不同时间后的粒子形貌. 图 6 为球磨时间对反射率性能的影响, 与曲线 b 相比, 曲线 a 在 439 nm 具有较

高的反射率, 在 600 nm 处具有较低的反射率. 曲线 b 在 439 nm 处的峰平缓, 最高峰移向 471 nm, 色调偏向蓝绿色. 同时, 由于 600nm 处的反射率较高(大约 18%), 所以蓝色饱和度较曲线 a 低.

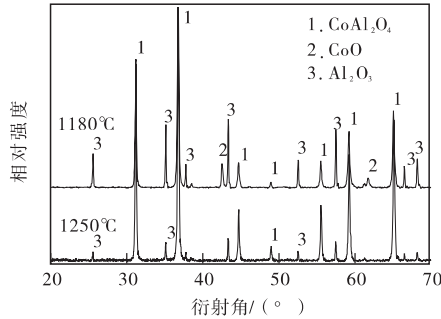


图 4 不同温度烧成样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of the samples calcined at different temperatures

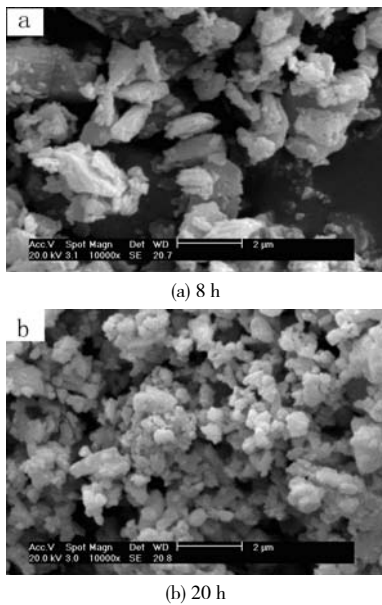


图 5 球磨时间对颜料颗粒形貌的影响

Fig. 5 Influence of ball milling time on the particle morphology of cobalt blue

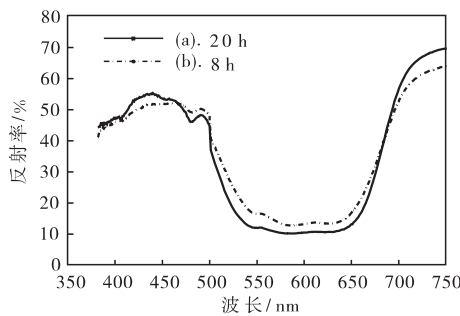


图 6 球磨时间对反射率的影响

Fig. 6 Influence of milling time on reflectivity

2.2 MgO、BaO 对性能的影响

图 7 为 MgO、BaO 对 439 nm 和 600 nm 处的反射

率的影响. 随 BaO 含量的增加, 对 439 nm 处的可见光的反射率先升高后下降, BaO 含量约 1.5% 达到最大值, 而对 600 nm 处的可见光的反射率基本不变, 保持在 10% 左右. 而试样在 439 nm 处的反射率随着 MgO 含量的增加而提高, 在 MgO 含量为 1.0% 时达到最高值, 之后随着 MgO 含量的增加而降低, 而在 600 nm 处的反射率保持在 9.0% 左右.

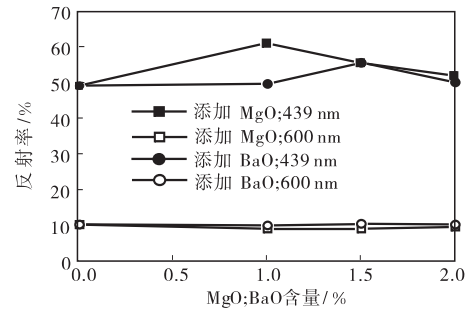


图 7 MgO 与 BaO 对反射率的影响

Fig. 7 Influence of content of MgO and BaO on reflectivity

BaSO₄ 的分解温度在 1 400 °C 以上^[6], 但是与 Al(OH)₃ 均匀混合时, 在 1 250 °C 下就会分解并生成 BaAl₂O₄. 图 8 为 1 250 °C 下烧成的纯 CoAl₂O₄ (1#) 与含有 1.5% BaO 的样品 (3#) 的 XRD 图的对比, 两种样品中都以 CoAl₂O₄ 为主. 由于样品 CoO 含量为 37.0%, 低于 CoAl₂O₄ 中 CoO 的理论含量 42.0%, 所以样品中含有少量的 Al₂O₃. 部分 Al₂O₃ 与 BaO 反应生成 BaAl₂O₄, 所以 3 # 样品中的 Al₂O₃ 峰明显减弱.

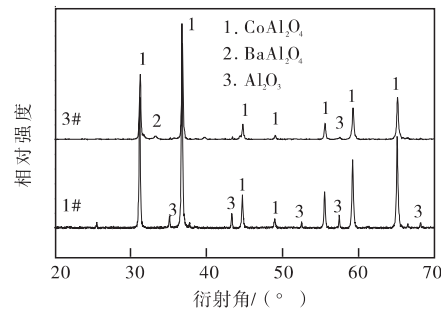


图 8 1#和 3#样品的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of the samples 1# and 3#

反射率的变化规律说明 Ba²⁺对钴蓝颜料的晶体结构产生了影响. 虽然 Ba²⁺的离子半径与 Co²⁺的离子半径相差较大, 但是 BaAl₂O₄ 和 CoAl₂O₄ 均为尖晶石结构, 可以部分的生成固溶体. 由于离子半径的差异, 固溶到 CoAl₂O₄ 晶体中的 Ba²⁺引起了晶体结构的畸变, 造成了钴蓝颜料对可见光的反射吸收的变化.

对于添加 MgO 的试样, MgO 作为一种杂质溶于 CoAl₂O₄ 中, 对原有的尖晶石型结构产生一定的影响, 其中 Co²⁺离子半径为 0.074 nm; Mg²⁺离子半径为

0.072 nm, 可以算得 Co^{2+} 和 Mg^{2+} 的极化力 $\beta^{[6]}$:

$$\beta_{\text{Co}^{2+}} = 2/0.074 = 27.027$$

$$\beta_{\text{Mg}^{2+}} = 2/0.072 = 27.778$$

Mg^{2+} 的极化力较 Co^{2+} 的极化力要更强, 对周围的配位的 O^{2-} 的吸引力也更强, 其晶格常数会受到一定影响, 但是 Mg^{2+} 的加入量少, 所以 Co^{2+} 仍为四配位. 由于晶格常数的变化, 使得钴蓝颜料对可见光的吸收发生一定的改变. 但是当 MgO 的含量过高时, 形成较多镁铝尖晶石, 而剩余的 Al_2O_3 和 CoO 的摩尔比值会较原来的值要更低, 而更容易形成富钴的钴铝尖晶石. 通常, 钴铝尖晶石中钴离子为四配位 $^{[7]}$, 但是由于 MgO 对 Al_2O_3 的消耗, 会出现六配位的钴离子而呈现蓝绿色, 虽然少量的 MgO 的加入使钴蓝颜料的反射率上升, 但是如果加入 MgO 的量过多, 则对于蓝光反射率和色调起主要影响作用的还是 CoO 的含量, 即过高的 MgO 的含量也会导致钴蓝颜料在 439 nm 处的反射率降低.

2.3 沉淀包裹 BaSO_4 对性能的影响

图 9 为煅烧法、沉淀法引入 Ba^{2+} 的钴蓝颜料与纯钴蓝颜料对可见光反射率的比较.

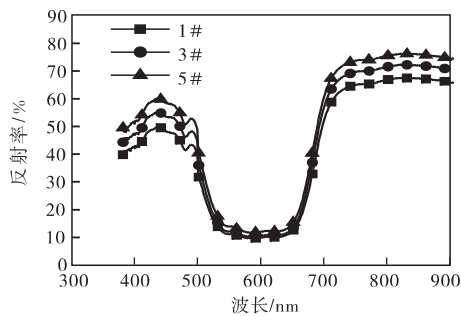


图 9 不同样品的反射率

Fig.9 Reflectivity of the different samples

沉淀法制得的钴蓝颜料与纯钴蓝颜料相比, 对波长 439 nm 和 600 nm 可见光均具有较高的反射率. 这是由于沉淀法中 Ba^{2+} 是通过 Na_2SO_4 和 BaCl_2 反应引入, 并以 BaSO_4 的形式存在, BaSO_4 沉淀与钴蓝颜料均以细小的颗粒均匀分布于悬浮液中, 具有极大的表面积和表面能, BaSO_4 和 CoAl_2O_4 颗粒在表面力的作用下容易附着在一起, 形成均匀的分散体系. 由于

BaSO_4 对可见光的反射率相同, 所以沉淀法引入 BaSO_4 的钴蓝颜料的反射率在 380 ~ 800 nm 的波段上均有提高, 因此, 这种方法能提高颜料的明亮度, 但是对颜料饱和度的贡献较小.

3 结 论

(1) 掺杂 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 引起 CoAl_2O_4 晶体结构的畸变, 从而对钴蓝颜料的性能产生了影响.

(2) MgO 加入量在 0.5% ~ 1.0% 时, 会提高钴蓝颜料波长 439 nm 处的反射率, 而对 600 nm 处的反射率的影响较小, 其对钴蓝光学性能的影响较 BaO 更明显. 组成为 CoO 37.0%、 MgO 1.0%、 Al_2O_3 62.0% 的钴蓝颜料性能较好.

(3) 沉淀法引入 BaSO_4 的钴蓝颜料与纯钴蓝颜料相比, 其反射率在 380 ~ 800 nm 的波段上均有提高.

参 考 文 献:

- [1] TOSHIBA KK (TOKE), TOSHIBA DENSHI DEVICE EN. Blue light emitting fluorescent material for CRT is coated with blue pigment contg. cobalt oxide and magnesium: JP2142885-A [P/OL]. 1990-05-31[2006-12-18]. <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=DIIDW&Func=Frame>.
- [2] Carta G. MOCVD deposition of CoAl_2O_4 films[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (23-25): 4592-4599.
- [3] 闫国杰, 程继健, 张金朝. 若干阳离子对复合型钴蓝颜料的反射性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26 (4): 291-293.
- [4] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 120-122.
- [5] Cava S, Tebcherani S M, Pianaro S A. Structural and spectroscopic analysis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ phase transition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006 (97): 102-108.
- [6] 刘预知. 无机物质理化性质及重要反应方程式手册[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1993: 678-681.
- [7] Lodge M T J, Edwards P P, Anderson P A, et al. Synthesis of micro-crystals of transparent cobalt aluminate, shrouded in siliceous material, from $\text{Co}(\text{II})$ -exchanged zeolite X [J]. Polyhedron, 2006, 25 (2): 568-574.