

文章编号:1674-2869(2013)05-0038-05

乙二胺四乙酸配位螯合法制备钴铝尖晶石蓝色颜料

黄志良¹,胡名卫¹,殷 晴¹,王宏全¹,夏浩孚¹,詹 刚¹,陈常连¹,池汝安²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:提出一种可以在较低温度下焙烧制备出钴铝尖晶石蓝色颜料的方法.以六水合硝酸钴、九水合硝酸铝为主要原料,乙二胺四乙酸(EDTA)为配位螯合剂,通过 EDTA 配位螯合钴、铝得到有机配合物前驱体,经过焙烧制备钴蓝颜料.通过 X 射线衍射和国际照明委员会的色度图谱分别对所制备样品的物相和呈色进行研究表征.主要考察了钴铝比、反应体系 pH 值、焙烧温度等工艺条件对铝酸钴尖晶石相的完整性和颜料呈色的影响.研究表明,焙烧温度对颜料的物相完整性和呈色的影响最大,钴铝比和反应过程中的 pH 值对颜料的物相完整性和呈色的影响其次;当钴铝比比值大于或等于 1:2.5 时,前驱体经 700 ℃和 900 ℃热处理制备出的尖晶石相颜料分别呈灰蓝色和钴蓝色;钴铝比比值低于 1:2.5 时,在上述同样温度下制备出的尖晶石相颜料呈灰蓝色;pH 值低于 9 时,不能形成紫红色的透明前驱体溶液.制备钴铝尖晶石蓝色颜料的最佳工艺参数是钴铝比为 1:2.5,pH 值为 9~10,900 ℃温度下保温时间为 2 h.

关键词:乙二胺四乙酸;正交试验;前驱体;尖晶石;配位螯合

中图分类号:TQ174.4+5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.008

0 引 言

钴蓝是一种金属氧化物混相颜料,具有尖晶石的晶体结构,也称为铝酸钴(CoAl_2O_4),其化学组成主要是 CoO 、 Al_2O_3 ^[1]. 其优异的性能主要表现在具有很高的热稳定性(可达 1 200 ℃)和化学稳定性,还具有良好的耐酸碱、耐候性和耐强腐蚀等性能,在透明度、饱和度、色相、折射率等方面也都明显优于其他蓝色颜料,且属于无毒环保型高性能颜料^[2-4]. 随着钴蓝颜料的研究不断深化,其用途也有新的突破.

制备钴蓝颜料传统的方法为固相法.固相法^[5-6]是将固体反应物经混合研磨后在高温下煅烧直接生成.固相之间的反应速率受到扩散动力学的影响,反应不易充分进行,且制备的颜料粒径分布也不均匀、颜料色泽、化学稳定性也较差,所以限制了固相法的应用范围.但因其具有工艺简单,可操作性强的特点,目前在工业生产中多采用固相法.为了满足市场需求,使钴蓝颜料的特性得以充分发挥,人们进而探究出了两种其他的方法——液相法^[7-15]和气相法^[16].液相法是将反应物在液相下均匀混合,反应物间可充分接触反应,

制得的颜料粒径小、纯度高,焙烧温度也比固相反应低且易控制,并且具有优良的热稳定性和化学稳定性.气相法是将固体原材料在较高温度下蒸发,经反应制备颜料的方法,制得的颜料纯度高、粒径小.但能耗大,成本高^[17].本文以钴、铝的硝酸盐为主要原料,采用 EDTA 配位螯合法制备出具有尖晶石结构的钴蓝颜料,并采用 XRD 测试手段和 CIE 色度仪分别对样品的物相和呈色进行分析和表征.

1 实验部分

1.1 实验药品

实验所用药品如表 1 所示.

1.2 实验设备

实验所用设备仪器如表 2 所示.

1.3 实验方法

首先称取一定比例的乙二胺四乙酸(EDTA)放入到 400 mL 的烧杯中,将烧杯置于恒温磁力搅拌器中,调节温度至 40 ℃,恒温搅拌,再按一定比例称取硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 后,将其同时加入烧杯中,然

收稿日期:2013-03-25

基金项目:国家自然科学基金(No. 51242010);国家 973 预研项目(No. 2011CB411901);教育部长江学者与创新团队项目(No. IRT974)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的功能与应用.

表1 实验药品

Table 1 The chemical for experiment

药品	分子式	规格	产地
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	南京化学试剂有限公司
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海新宝精细化工厂
乙二胺四乙酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	分析纯	上海国药试剂有限公司
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯	天津天力化学试剂有限公司
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津天力化学试剂有限公司
蒸馏水	H_2O		学校自制

表2 实验设备

Table 2 The equipment for experiment

名称	生产厂家
HH 数显恒温水浴锅	国华电器有限公司
78HW-1 型恒温磁力搅拌器	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
KQ-50 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
DZF-6050 型真空干燥箱	上海民桥精密科学仪器有限公司
SL 型号分析天平	上海精科仪器有限公司
SX-2.5-10 型电阻炉	天津市泰斯特仪器有限公司

后升温至 60 ℃继续搅拌,用氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)调节溶液的 pH 值于 9~10 之间,直至溶液变成紫红色的澄清溶液。然后将烧杯转移至 90 ℃水浴锅中蒸发一定的水分促使反应物的聚合,一定时间后转入干燥箱烘干,此时的样品呈紫黑色粘稠状但并无沉淀。将烘干的样品取出研磨,取适量样品装入坩埚,升温至一定的焙烧温度并保温,经多次探究,确定最佳保温时间为 2 h,然后自然冷却到室温,得到的蓝色粉末即为钴蓝颜料。实验流程如图 1 所示^[14]。实验选择的硝酸钴、硝酸铝、EDTA 的摩尔比为:1:2:3,1:3:4 和 1:2.5:3.5 三种不同的比例。

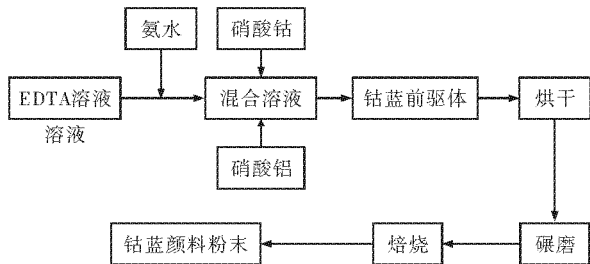


图1 EDTA 配位螯合法制备钴蓝颜料流程图

Fig. 1 The Flow chart of preparation of cobalt blue pigment by EDTA chelating ligand methods

1.4 正交实验设计

用 EDTA 配位螯合法制备 CoAl_2O_4 尖晶石型的钴蓝颜料涉及的影响因素较多,比如硝酸钴和硝酸铝的摩尔比,反应过程中的 pH 值,反应过程中的加热温度,钴蓝前驱体的焙烧温度等。为了得到呈色鲜明, CoAl_2O_4 尖晶石晶相完整性更好的颜料,需要对整个反应过程中的主要因素进行分析。将硝酸钴和硝酸铝的摩尔比,反应过程中的 pH 值和钴蓝前驱体的焙烧温度作为因素考察对钴蓝颜料呈色和晶相完整性的影响。采用 $L_9(3^4)$ 的正交表设计正交实验,其各因素和水平值见表 3。

表3 正交实验设计表

Table 3 Orthogonal experimental design table

水平	因素		
	焙烧温度/℃	反应过程 pH 值	$n(\text{Co})/n(\text{Al})$
1	700	7~8	1:2
2	800	8~9	1:2.5
3	900	9~10	1:3

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

以焙烧后样品的呈色作为指标进行正交实验。正交实验中,以 1 代表灰蓝色;2 代表灰绿色略带蓝色;3 代表墨绿色略带蓝色;4 代表蓝绿色;5 代表钴蓝色。正交实验结果如表 4 所示。

表4 正交实验结果

Table 4 The result of orthogonal experiment

序号	因素			实验结果
	焙烧温度/℃	反应过程 pH 值	$n(\text{Co})/n(\text{Al})$	样品呈色
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	2
4	2	1	2	3
5	2	2	3	3
6	2	3	1	3
7	3	1	3	4
8	3	2	1	4
9	3	3	2	5
均值 1	1.667	2.667	2.667	—
均值 2	3.000	3.000	3.333	—
均值 3	4.333	3.333	3.000	—
极差	2.666	0.666	0.666	—

由表 4 结果可知,影响 CoAl_2O_4 尖晶石呈色的各因素极差顺序依次为焙烧温度>反应过程 pH 值= $n(\text{Co})/n(\text{Al})$. 焙烧温度对 CoAl_2O_4 尖晶石呈色的影响最大,其次为反应过程中的 pH 值和硝酸钴和硝酸铝的摩尔比. 由表 4 也可以确定用 EDTA 配位制备 CoAl_2O_4 尖晶石蓝色颜料的最佳实验条件是: $n(\text{Co})/n(\text{Al})=1:2.5$,反应过程的 pH 值为 9~10,焙烧温度为 900 $^{\circ}\text{C}$.

2.2 样品的呈色分析

将实验所制备的前驱体分别在 700、800、900 $^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧,将焙烧后的样品分别作呈色分析结果见表 5.

表 5 不同的焙烧温度、不同的钴铝比样品的呈色分析

Table 5 The influence of Co/Al(mole ratio) and the sintering temperature on the performance of the prepared samples

钴铝比	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$		
	700	800	900
1:2	灰蓝色	墨绿色略带蓝色	蓝绿色
1:2.5	灰绿色略带蓝色	墨绿色略带蓝色	蓝绿色
1:3	灰绿色略带蓝色	墨绿色略带蓝色	钴蓝色

采用铂钴比色法,即用氯铂酸钾和氯化钴配制颜色标准溶液,与水样进行比色(与被测样品进行目视比较,以测定样品的颜色强度),每升水中含有 1 mg 铂和 0.5 mg 钴时所具有的颜色,称为 1 度,作为标准色度单位,即色度. 样品的色度以与之相当的色度标准溶液的度值表示. 通过 CIE 色度学^[18-19]分析与计算. 在 CIE 1931 的标准色度图中进行比较,并在坐标纸上标出以上 5 种颜色所在的区域如图 2. 图 2 中看出,从颜色 1 到颜色 5 变化是逐渐变蓝的一个过程.

2.3 反应体系的 pH 值对形成钴蓝前驱体的影响

在实验前期探索过程中,并考虑 EDTA 配位剂的配位环境要求. 确定配位钴和铝的 pH 值在 9~10 之间. 通过正交实验结果表 4 可以知道,实验反应过程中的 pH 值在 9~10 之间最好. 当反应的 pH 值不在 9~10 之间时,在整个反应过程中,不能形成紫红色的透明溶液,而是形成粉红色的乳浊液. 所以要求体系的 pH 值在 9~10 之间.

2.4 XRD 分析

图 3 是不同的钴铝比样品于不同的温度焙烧所得的 XRD 曲线. 由图 3 可知:

a. 当焙烧温度为 700 $^{\circ}\text{C}$,比较①和②号样品曲线:(I)焙烧温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 下,晶面(311)、(511)和(440)已经有了 CoAl_2O_4 尖晶石晶相的衍射峰

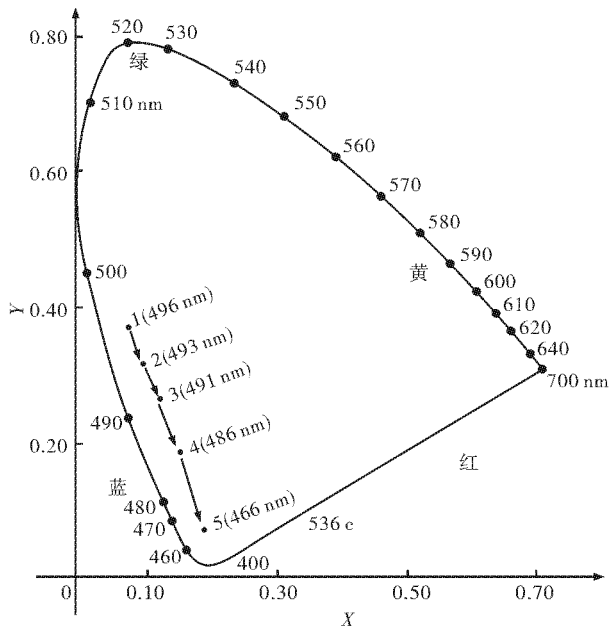


图 2 5 种颜色在 CIE 1931 标准色度图中的区域位置图

Fig. 2 The position of the region of 5 colors in the chromaticity diagram of CIE1931 standard

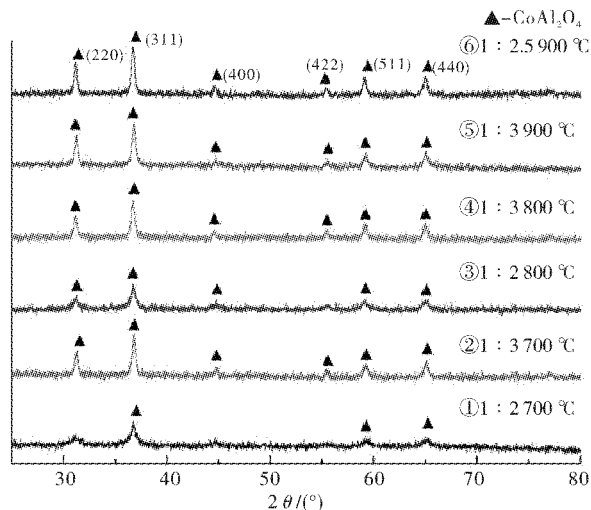


图 3 不同的焙烧温度、不同的钴铝比样品的 XRD 分析图

Fig. 3 The influence of Co/Al(mole ratio) and the sintering temperature on the XRD of the prepared samples

(PDF # 82-2239),表明仅有少量的 CoAl_2O_4 尖晶石生成;(II)①号样品在晶面(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)处形成的衍射峰的强度和完整性没有②号样品对应晶面产生的峰的强度和完整性好.

b. 当钴铝比都为 1:2 时,比较①和③号样品曲线:焙烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 下,③号样品 CoAl_2O_4 尖晶石晶相比①号样品多. 由此可知,随着焙烧温度的升高, CoAl_2O_4 尖晶石晶相的衍射峰越完整,各个晶面对应的强度也越大.

c. 当焙烧温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,比较⑤号和⑥号样品曲线:⑤号样品在晶面(422)、(511)和(440)

峰的强度要略微小于⑥号样品对应峰的强度.从呈色分析也可以看出,钴铝比为1:2.5时,样品的 CoAl_2O_4 尖晶石相最完整,颜色最符合钴蓝.

最后XRD表征结果表明,钴铝比为1:2.5,保温2 h,900℃焙烧就可以得到纯的 CoAl_2O_4 尖晶石蓝色颜料.

2.5 反应过程中的温度对形成钴蓝前驱体的影响

在实验前期探索过程中,EDTA在溶液中与金属离子的配位反应的反应速率很大.故反应过程的温度对钴蓝前驱体的呈色和最后焙烧生成的钴蓝颜料的呈色影响不大.考虑温度可以加快反应速度的原因,建议把反应过程中的水浴温度设为60℃为宜.

3 结 语

由上述实验可知:

a.在影响钴蓝颜料的呈色和晶相形成的因素中,最为关键的因素有钴铝的摩尔比、反应体系的pH值和焙烧温度的确定.这三者直接影响最后 CoAl_2O_4 尖晶石相的形成和呈色.

b.用EDTA配位螯合法制备 CoAl_2O_4 尖晶石蓝色颜料的最佳实验条件为:硝酸钴、硝酸铝和EDTA的摩尔比为1:2.5:3.5,反应过程的温度为60℃,反应过程的pH值控制在9~10之间,焙烧温度为900℃.

致谢

感谢国家自然科学基金委员会的经费支持!

参考文献:

- [1] ChemLal S, Larbotet A. Materials research bulletin [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 35(2): 2515-2523.
- [2] 杨宗志. 钴蓝颜料及其进展[J]. 涂料工业, 1997(4): 39-40.
Yang Zong-zhi. Cobalt blue pigments and its progress [J]. Paint & Coatings Industry, 1997(4): 39-40. (in Chinese)
- [3] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 293-296.
Zhu Ji-liang, Wu Shen-nian. Pigment technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 293-296. (in Chinese)
- [4] 周俊艺. 尖晶石型金属氧化物(AB_2O_4)的合成、表征及性能[D]. 暨南大学材料科学与工程学院, 2009.
Zhou Jun-yi. Synthesis, Characterization and Property of Spinel Metal Oxides [D]. Jīnan University, Material Science and Engineering institute, 2009. (in Chinese)
- [5] 邵庆辉, 古国榜, 章丽娟, 等. 纳米材料的合成与制备进展研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 22(4): 59-63.
SHAO Qing-hui, GU Guo-bang, ZHANG Li-Juan, et al. Research progress of synthesis and preparation of nanophase materials [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 22(4): 59-63. (in Chinese)
- [6] Alexandria, Virginia. DCMA classification and chemical description of the complex inorganic color pigments [J]. Dry Color Manufacturers' Association, 1991, 21(1): 54-58.
- [7] 韩云芳, 李向堂. 均匀沉淀法制备钴蓝颜料的研究 [J]. 天津城市建设学院学报, 2002, 8(2): 92-95.
Han Yun-fang, Li Xiang-tang. Preparation of cobalt-blue pigment by sluggish precipitation method [J]. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2002, 8(2): 92-95. (in Chinese)
- [8] 周永强, 于方丽, 罗宏杰, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米钴蓝颜料 [J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(5): 31-33.
ZHOU Yong-qiang, YU Fang-li, LUO Hong-jie, et al. Preparation of Nanometer Cobalt Blue Pigment by Sol-Gel Method [J]. Bulletin Of The Chinese Ceramic Society, 2006, 25(5): 31-33.
- [9] Masoud Salavati-Niasari, Masoud Farhadi-Khouzani, Fatemeh Davar. Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method [J]. Sol-Gel Sci Technol, 2009, 52: 321-327.
- [10] 曹丽云, 邓飞, 张新河, 等. 微乳液法制备 CoAl_2O_4 天蓝纳米陶瓷颜料 [J]. 玻璃与搪瓷, 2005, 35(5): 40-44.
CAO Li-yun, DEN Fei, ZHANG Xin-he, et al. Preparation of Nano- CoAl_2O_4 Blue Ceramic Pigment by Microemulsion Process [J]. Glass & Enamel, 2005, 35(5): 40-44. (in Chinese)
- [11] Chen J, Shi X B, Han B. The preparation and characteristics of cobalt blue colored mica titania pearlescent pigment by micro emulsions [J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(1): 766-769.
- [12] 邓新荣, 胡国荣, 彭忠东, 等. 沉淀-共沸蒸馏法合成超细钴蓝颜料的研究 [J]. 材料导报, 2006, 5(20): 345-353.
DENG Xinrong, HU Guorong, PENG Zhongdong, et al. Preparation of Superfine Sized Cobalt Blue Pigment Using Precipitation-Azeotropic Distillation Method [J]. Materials Review, 2006, 5(20): 345-353. (in Chinese)
- [13] 艾军, 卢希龙, 汪伟星, 等. 柠檬酸螯合前驱体法制

- 备 CoAl_2O_4 尖晶石型钴蓝色料[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(2):178-181.
- AI Jun, LU Xilong, WANG Weixing, et al. Synthesis of CoAl_2O_4 Spinel-Type Cobalt Blue Pigments via Acid Chelating Precursor Technique [J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(2):178-181. (in Chinese)
- [14] CUIYAN WANG, XUAN BAI, SHAOMIN LIU et al. Synthesis of cobalt-aluminum spinels via EDTA chelating precursors [J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2004, 39:6161-6201.
- [15] Hu G R, Deng X R, Cao Y B, et al. Synthesis of spherical CoAl_2O_4 pigment particles with high reflectivity by polymeric-aerosol pyrolysis [J]. Science Direct, 2007, 26(3):236-242.
- [16] Carta G, Casarin M, Habra N E. MOCVD deposition of CoAl_2O_4 films[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(3):4592-4599.
- [17] 刘竹波. 尖晶石型钴蓝颜料制备与性能研究[D]. 南京理工大学材料科学与工程学院, 2008.
- LIU Zhu-bo. Study of Spinel cobalt blue pigment preparation and performance [D]. Nanjing University of Science and Technology, Material Science and Engineering institute, 2008. (in Chinese)
- [18] 罗伯特·亨特. CIE 色度学[J]. 江西建材, 1996(4):31-42.
- Robert Hunter. CIE colorimetry [J]. Jiangxi Building Materials, 1996(4):31-42. (in Chinese)
- [19] 叶春芳, 刘玉玲, 余飞鸿. CIE 色度空间的控件实现[J]. 光学仪器, 2005(3):27-32.
- YE Chun-fang, LIU Yu-ling, YU Fei-hong. Realization of active X control of CIE chromatic spaces[J]. Optical Instruments, 2005(3):27-32. (in Chinese)

Blue pigment cobalt-aluminum spinels prepared by ethylene eiamine tetraacetic acid chelating ligand

HUANG Zhi-liang¹, HU Ming-wei¹, YIN Qing¹, WANG Hong-quan¹,
XIA Hao-fu¹, ZHAN Gang¹, CHEN Chang-lian¹, CHI Ru-an²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A method was proposed to prepare cobalt aluminum spinel blue pigment under a relatively low temperatures. Cobalt aluminum spinels were prepared by the thermal decomposition of EDTA chelating cobalt and aluminum complex precursors which were derived from metal nitrate salts and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), using EDTA as chelating agent and Cobalt Nitrate hexahydrate and Aluminum nitrate nonahydrate as the precursors. The phase and coloration of the prepared samples were characterized by X-Ray Diffraction and the Commission International Eclairage chromaticity diagram. The mainly effects on the coloration and crystalline phase of the samples, involving cobalt-aluminum ratio, pH value of the reaction system and the calcination temperature were systematically investigated. The results show the most significant factor is calcination temperature, next is the pH value on the process of the reaction and the cobalt-aluminum ratio. Crystalline phase pigment shows gray blue and cobalt blue when the cobalt-aluminum ratio is higher than or equal to 1 : 2.5 and the precursors are treated at 700 °C and 900 °C respectively. Gray blue pigment is showed when the cobalt-aluminum ratio is below 1 : 2.5. Purple transparent precursor solution can not be observed when pH value of the reaction system is under 9. The optimum process parameters to prepare cobalt aluminum spinel blue pigment are the temperature of 900 °C with 2 h heat preservation, the pH value of 9—10, and the cobalt-aluminum ratio of 1 : 2.5 in the precursors.

Key words: ethylenediamine tetraacetic acid; orthogonal test; spinel; precursors; chelating ligand

本文编辑: 龚晓宁