

包覆型氧化铁黄颜料微结构与耐热性能研究

潘国祥^{1,3}, 陈健^{1,2}, 倪哲明², 曹枫¹, 胡双双¹, 林凯¹, 李金花³, 竺增林³

(1. 湖州师范学院 材料化学系, 湖州 313000; 2. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310032; 3. 升华集团 德清华源颜料有限公司, 德清 313220)

摘要: 氧化铁黄颜料因耐热性差而限制了在塑料加工和卷材涂料中的应用。本研究以氧化铁黄为前驱体, 采用沉淀法合成氢氧化铝包覆氧化铁黄颜料, 采用 XRD、FT-IR、TG-DTA、SEM&EDS 和 TEM 等方法表征包覆型铁黄颜料的微结构, 探讨了反应 pH 对复合材料微结构以及耐热性能的影响。结果表明, pH 为 4 时, 铁黄表面包覆层为无定型氢氧化铝; pH 提高至 6、8 和 10 时, 表面包覆层为晶态薄水铝石相。包覆后氧化铁黄颜料耐热性有了较大提升。特别在 pH 为 8、10 时, 铁黄颜料 240℃ 下耐热处理 30 min 后色差值较小, 与表面包覆层形成的薄水铝石相密切相关。铁黄包覆前后, 保持了原先的针状结构, 未出现团聚; 当 pH 为 10 时, 包覆后铁黄颜料除针状结构外, 还出现了较粗的晶态棒状物, 可能与羟基氧化铝在反应过程中自身成核有关, 解释了 DTA 图谱上 246℃ 处出现的特殊吸热峰。本研究为耐温铁黄颜料开发提供了理论与实践指导。

关键词: 氧化铁黄; 包覆; 氢氧化铝; 耐热性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Microstructure and Heat Resistance of Coated Yellow Iron Oxide Pigment

PAN Guo-Xiang^{1,3}, CHEN Jian^{1,2}, NI Zhe-Ming², CAO Feng¹, HU Shuang-Shuang¹,
LIN Kai¹, LI Jin-Hua³, ZHU Zeng-Lin³

(1. Department of Materials Chemistry, Huzhou University, Huzhou 313000, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 3. Deqing Huayuan Pigment Co., Ltd., Shenghua Group, Deqing 313220, China)

Abstract: Poor heat resistance of iron oxide yellow pigment limits its application in plastics processing and coil coatings. Yellow iron oxide pigments coating with aluminum hydroxide were synthesized by a precipitation method using yellow iron oxide as precursor. Structure of the composite pigment is characterized using XRD, FT-IR, TG-DTA, SEM-EDS, and TEM. The effect of pH on structure and heat resistance of the pigments was investigated. All results show that iron oxide yellow coating layer is amorphous aluminum hydroxide when pH is 4. When pH increases to 6, 8 and 10, the surface coating layer is boehmite phase. The heat resistance of coated yellow iron oxide pigments is greatly improved, and the color difference value of pigments after treatment at 240 °C for 30 min is low, owing to the surface coating layer of boehmite structure. After coating, the iron oxides yellow maintains the original acicular structure, and pigment does not aggregate. When pH is 10, the coated iron oxides yellow composed both large stick and needle like structure, possibly because of the nucleation formation of AlOOH in the reaction process. This result may explain the special endothermic peaks of 246 °C appeared on the DTA curves. This research might provide theoretical and practical guidance for developing heat resistant yellow iron oxide pigments.

收稿日期: 2015-05-26; 收到修改稿日期: 2015-08-17

基金项目: 升华集团德清华源颜料有限公司委托项目(HK23085); 湖州市科技计划项目(2013GY05)

Project of Shenghua Group Deqing Huayuan Pigment Co., Ltd. (HK23085); Science and Technology Project of Huzhou City (2013GY05)

作者简介: 潘国祥(1981-), 男, 博士, 副教授. E-mail: pgxzjut@163.com

Key words: yellow iron oxide; coating; aluminium hydroxide; heat resistance

氧化铁黄, 又称羟基氧化铁, 主要包括 α -、 β -、 γ -和 δ -FeOOH等4种晶型。氧化铁黄的颜色随着晶粒的大小不同而呈柠檬色到橙色, 粒径一般在0.5~2 μm 之间, 具有较好的遮盖力、耐光性、耐候性及耐酸碱性, 并具备无毒、耐磨、价廉、吸收紫外线等优点^[1-2]。铁黄在氧化铁系颜料中用量仅次于氧化铁红, 被广泛应用于建材、涂料、橡胶、塑料和油漆等着色, 还是工业上合成铁红颜料及超细磁粉的前驱体^[3-12]。氧化铁黄颜料化学性质相对比较稳定, 但其耐热性能较差, 当温度达到177 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 将会失去结合水并转化为氧化铁红。作为塑料加工和卷材涂料等领域的着色使用, 对氧化铁黄的耐热性有较高要求, 一般要求达到220 $^{\circ}\text{C}$ 以上^[13-15]。因此通过表面改性技术, 使氧化铁黄在高温下保持良好的热稳定性, 对拓展铁黄颜料应用领域意义重大。

近年来, 国内外学者在提高氧化铁黄颜料的耐热性方面做了一些研究, 涉及水热、沉淀等方法的包覆改性^[16]。其中, 水热法包覆可用锑华、镁、铝、三价铁的(氢)氧化物等^[17-19], 一般在高温高压的密闭体系中进行, 对设备要求严格并且能耗高, 因此限制了大规模生产应用。沉淀法包覆可用二氧化硅、镁铝的氢氧化物等^[20-22]。二氧化硅包覆铁黄后, 表面不饱和配位 Fe^{3+} 化学结合 OH^- 的脱除峰消失, 本体结构的水脱除向高温方向偏移, 说明包硅具有一定的抑制脱水作用。但包硅后铁黄的吸油值明显增加, 影响在塑料和涂料中的分散性能。包覆镁铝的氢氧化物能提升铁黄颜料的耐温性能, 但含镁氢氧化物的pH偏高(达到9~10), 限制了其使用范围。但该研究提示, 若能去除包覆材料中的镁氢氧化物, 而仍能实现包覆, 由于氢氧化铝具有酸碱两向解离特性, 包覆后产品pH近中性, 吸油值基本不变, 将可能更好地满足颜料应用的要求。本研究采用硫酸铝和氢氧化钠反应的沉淀法, 对铁黄进行表面氢氧化铝致密包覆, 提升其耐温性, 重点探讨不同pH条件下铁黄表面包覆氢氧化铝后的微结构与其耐热性的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

称取30 g氧化铁黄, 加入300 mL蒸馏水, 高速打浆30 min。待铁黄浆液变成分散性良好的悬浮液后, 将其倒入1000 mL大烧杯并置于80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中。然

后以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和NaOH作为包膜剂, 按包覆量为15%(以 Al_2O_3 计)计算两种溶液所需的量。铁黄悬浮液在持续搅拌条件下, 调节pH分别在4、6、8和10时, 将两种溶液同时滴入铁黄悬浮液中, 1 h内滴加完毕, 并继续搅拌1 h。样品经抽滤、洗涤后, 烘干研磨即制得包覆型氧化铁黄, 产品分别记为pH4/FeOOH、pH6/FeOOH、pH8/FeOOH和pH10/FeOOH。空白试验用蒸馏水代替铁黄悬浮液, 重复上述操作, 所得产品分别记为pH4/Al、pH6/Al、pH8/Al和pH10/Al。

1.2 样品表征

X射线衍射分析(XRD)采用北京普析公司XD-6型X射线衍射仪进行测试, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 管压36 kV, 管流20 mA, 扫描速率为 $4^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。热重-差热分析(TG-DTA)在国产PCT-1A型热分析仪上进行, 以空气为载气, 升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。红外光谱分析(FT-IR)使用NICOLET 5700型傅里叶变换红外光谱仪测量, 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片, 分辨率为 0.2 cm^{-1} 。扫描电镜(SEM)-能谱(EDS)分析采用日立S-3400N型扫描电镜, 加速电压15 kV。透射电镜(TEM)分析采用FEI TecnaiG2 F30 S-TWIN 300 kV场发射透射电子显微镜进行微区形貌分析。

1.3 耐热性评价

按照标准HG/T 3853-2006颜料干粉耐热测定法测试颜料的粉体耐热性。将烘箱温度设定为240 $^{\circ}\text{C}$, 将装有2.5 g待测样品粉体的坩埚放入烘箱中, 待烘箱温度回升到240 $^{\circ}\text{C}$ 时开始计时, 30 min后将样品取出冷却后, 采用CM-5型色差仪测量颜料烘烤前后的色差, 色差值根据Hunter色差公式计算:

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

其中, $\Delta L = L' - L$; $\Delta a = a' - a$; $\Delta b = b' - b$ 。 L 和 L' 分别代表烘烤前后颜料的亮度值; a 和 a' 分别代表烘烤前后颜料的红/绿值; b 和 b' 分别代表烘烤前后颜料的黄/蓝值。

2 结果与讨论

2.1 包覆铁黄的物相

图1为氢氧化铝包覆铁黄及其包覆层氢氧化铝的XRD图谱。由图1(a)可知, 铁黄包覆前后的XRD图谱基本相同, 仅显示 α -FeOOH的特征衍射峰^[20]。而包覆层氢氧化铝的特种衍射峰未在图谱中显示, 可能是包覆较均匀且较薄的原因。为了探究包覆层的物相结构, 进一步以不同pH下合成的空白实验产物氢氧化铝作为对照, 对包覆层物相进行XRD表征

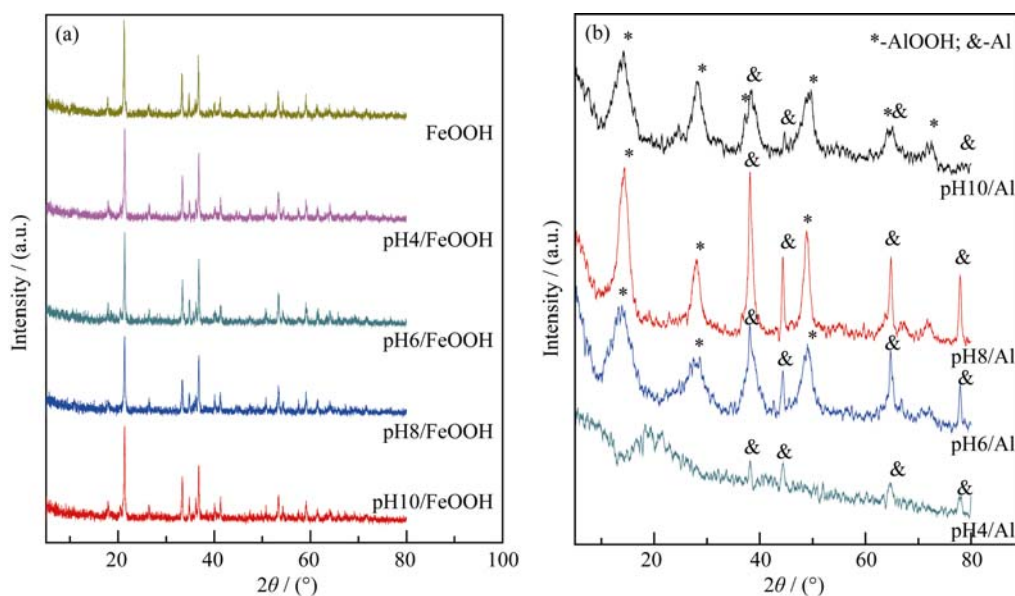


图1 包覆型氧化铁黄及其包覆层氢氧化铝的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of coated yellow iron oxide and coating layer Aluminium hydroxides
(a) Yellow iron oxide and coated pigments; (b) Coating layer Aluminium hydroxides

(图1(b))。在pH为4条件下, 合成的氢氧化铝为无定形氢氧化铝结构(图谱中金属Al的衍射峰为测试基底物)^[23]; 当pH分别在6、8和10条件下, 在 $2\theta=14.4^\circ$ 、 28.1° 、 38.4° 、 49.5° 、 64.6° 和 72.2° 时出现了较强的衍射峰, 均对应于薄水铝石相(JCPDS PDF 21-1307)^[24]。

2.2 包覆铁黄的化学基团

图2为包覆铁黄及包覆层氢氧化铝的红外光谱图。由图2(a)显示, 铁黄在 3120 cm^{-1} 处的强吸收峰由 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起, 在 900 、 790 、 612 、 476 cm^{-1} 处出现的四个吸收峰为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征吸收峰^[2]。结合图2(b)不同pH下包覆层氢氧化铝的红外图谱分析, 包覆后的铁黄样品在 3400 cm^{-1} 左右的吸收峰加强, 由

表面氢氧化铝的 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起^[24]。在pH为4条件下合成的无定型氢氧化铝 1131 cm^{-1} 处对应 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 的非对称弯曲振动, 所以在该条件下包覆后的铁黄样品在 1134 cm^{-1} 出现了一个强的吸收峰; 而pH为6、8和10条件下合成的包覆样品在 $1069\sim 1021\text{ cm}^{-1}$ 出现了新的吸收峰, 与包覆层薄水铝石相在 1070 cm^{-1} 出现的吸收峰相对应。pH为6、8和10条件下合成的羟基氧化铝的红外特征吸收峰出现在 730 、 620 和 470 cm^{-1} 左右, 分别对应于 $\text{Al}-\text{O}$ 的扭曲振动、伸缩振动和弯曲振动^[19], 明显有别于在pH为4条件下合成的无定型氢氧化铝(607 cm^{-1} 仅一个单峰)。以上包覆铁黄颜料的红外测试结果与XRD分析结论相一致。

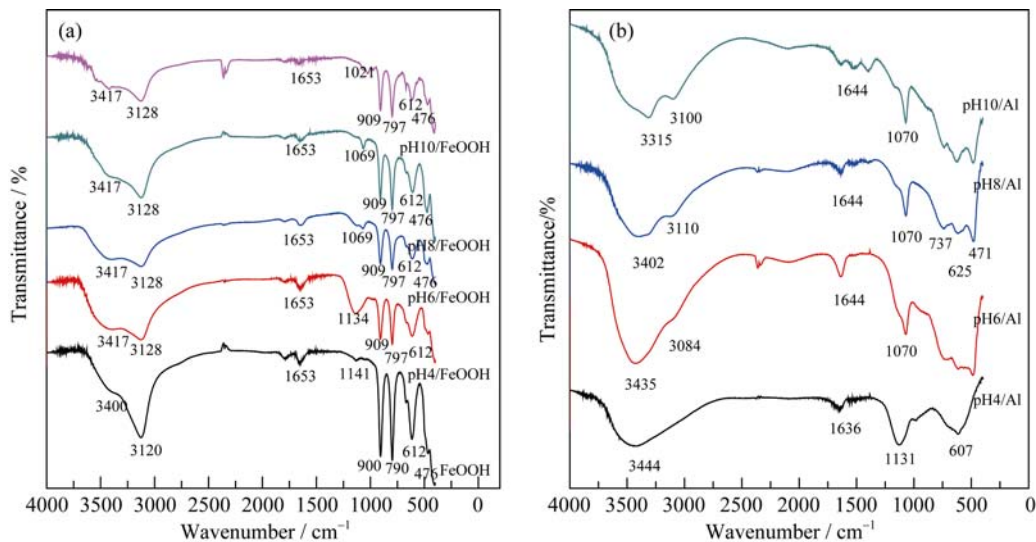


图2 包覆后铁黄及氢氧化铝层的红外图谱

Fig. 2 FT-IR patterns of coated yellow iron oxide and coating layer Aluminium hydroxides
(a) Yellow iron oxide and coated pigments; (b) Coating layer Aluminium hydroxides

2.3 包覆铁黄的形貌和成分

包覆前的氧化铁黄具有典型的针状结构, 粒子尺寸在 100~700 nm 左右, 颗粒间没有团聚现象(图 3), 当铁黄表面包覆氢氧化铝后, 氧化铁黄仍维持了原先的针状结构, 粒子直径略微增加。为了清晰观测包覆铁黄微观结构, 本实验对样品 pH8/FeOOH 进行了 TEM 观察。图 3(e)显示, 包覆铁黄为典型的核壳型针状结构, 内部 FeOOH 核的直径约为 120 nm, 壳层厚度约为 30 nm, 并且包覆较为完整。

图 4 为包覆铁黄 pH10/FeOOH 的微观结构照片及元素组成分析结果。SEM 观察(图 4(A))显示, pH 为 10 时合成的包覆铁黄样品形貌与 pH 为 4~8 条件下合成的样品形貌差别较大。合成样品除与原铁黄类似的针状物外(图 4(A)的 b 处), 出现了较粗的棒状结构(图 4(A)的 a 处), 可能是由于羟基氧化铝发生自身成核引起。杜雪莲等^[24]研究表明, pH = 9 时制得的氢氧化铝颗粒团聚严重, 其微观结构表现为无规则的直径约 150 nm 的团聚体, 与本实验中 pH=10 时出

现较粗的棒状物类似。进一步对包覆铁黄样品中粗的棒状物(图 4(B))和针状结构(图 4(C))进行 EDS 元素分析, 发现粗的棒状物 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})=12.55$, 验证了羟基氧化铝自身成核的推测; 而针状结构 $n(\text{Al})/n(\text{Fe})=0.25$, 与反应投料量基本一致, 证实铁黄表面成功包覆了羟基氧化铝。

2.4 包覆铁黄的热稳定性

图 5 为铁黄包覆前后的 TG-DTA 图谱。从图 5(a)的 TG 曲线可知, 未包覆铁黄的 TG 曲线在 240 °C 之前只有轻微的失重现象, 这主要是由于铁黄吸附水的脱除引起。从 240 °C~300 °C 区间, 样品开始有很明显的失重, 主要是因为氧化铁黄开始脱去结构水变成铁红, 对应 DTA 图谱(图 5(b))在 289 °C 有一处较为明显的吸热峰。包覆后, 铁黄在 DTA 图谱上的脱水吸热峰由 289 °C 向高温区移至 291~292 °C, 说明铁黄包覆后耐热性得到提升。朱以华等^[20]研究表明, 包硅之后铁黄的 DTA 吸热峰也相应向高温方向偏移, 有效地抑制了铁黄的结构水脱除。不同 pH

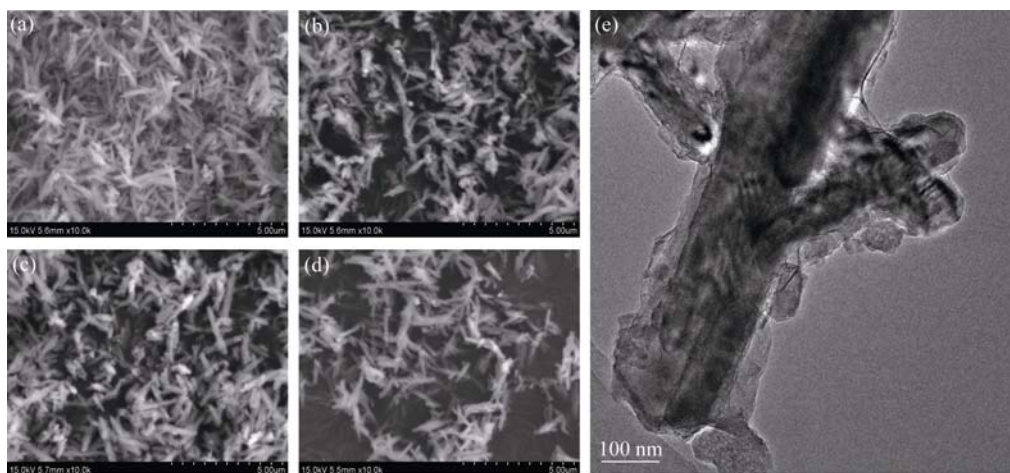


图 3 包覆前后氧化铁黄颜料的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM(A-D) and TEM (E) images of yellow iron oxides before and after coating (a) FeOOH; (b) pH4/FeOOH; (c) pH6/FeOOH; (d) pH8/FeOOH; (e) pH8/FeOOH

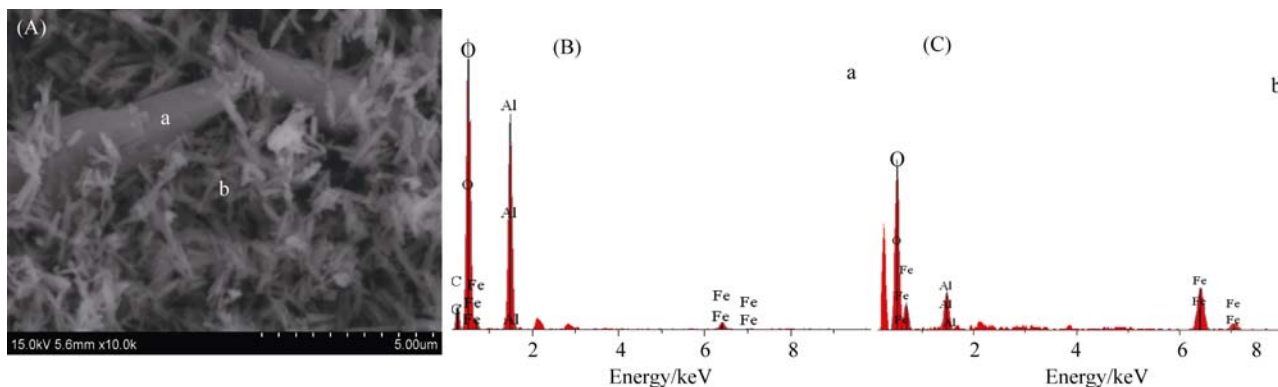


图 4 包覆铁黄 pH10/FeOOH 的 SEM 照片和 EDS 分析结果

Fig. 4 SEM image and EDS results of coated iron oxide yellow pH10/FeOOH

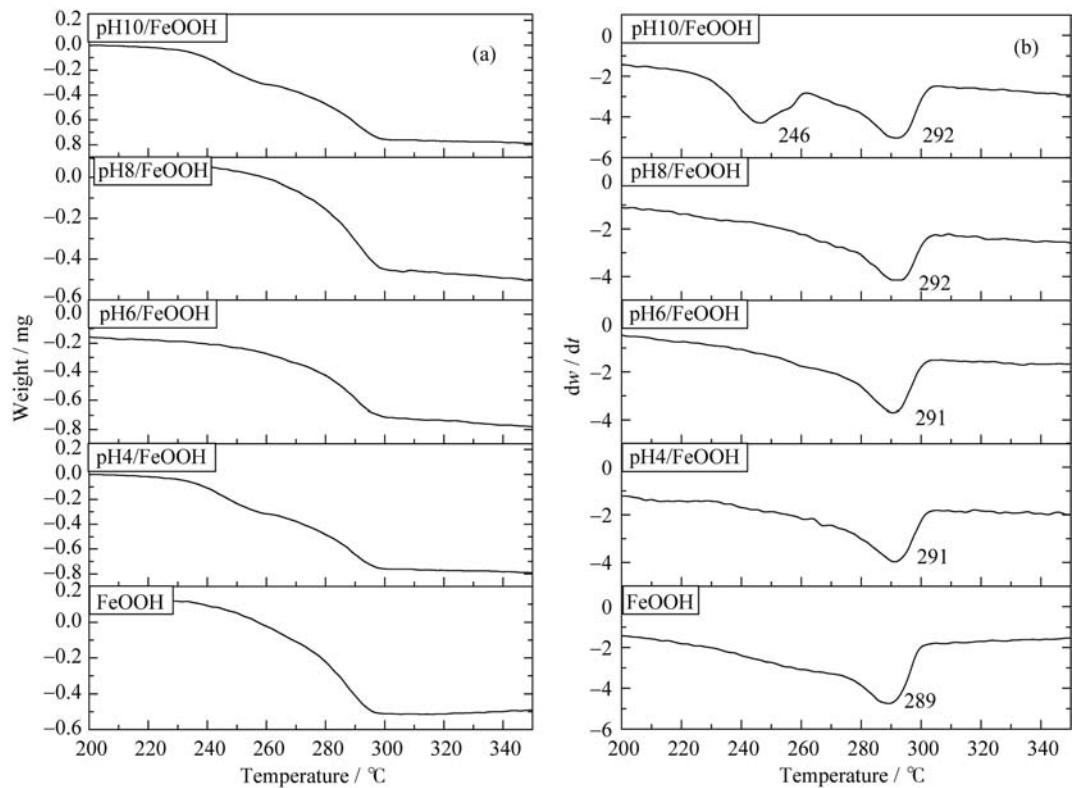


图 5 不同 pH 条件下包覆铁黄的 TG-DTA 曲线
Fig. 5 TG(A)-DTA(B) curves of coated yellow iron oxides synthesized with different pH



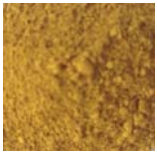

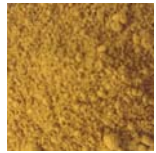





条件下合成样品的TG-DTA图谱相比, 差异较为明显的是pH=10包覆的样品, 其TG图谱有2个明显的失重阶段, 分别在DTA图谱上出现了246、292 °C处两个吸热峰。根据SEM&EDS分析表明在246 °C出现的吸热峰可能是由羟基氧化铝自身成核形成粗的棒状体脱水所致。

2.5 包覆铁黄耐热性

表 1 为包覆前后铁黄耐热性测试所得实物颜色照片和色差值 ΔE 变化。样品经 240 °C加热 30 min 的耐热性测试, 铁黄在包覆前后颜色都呈现了相同的变化趋势。即 L 值降低(变暗), a 值增加(变红), b 值降低(少黄)。未包覆铁黄耐热前后的 ΔE 高达 14.18,

表 1 耐热测试前后铁黄样品的实物照片和色差数据

Table 1 Photoes with color difference of iron oxides yellow samples before and after heat treatment

	FeOOH	pH4/FeOOH	pH6/FeOOH	pH8/FeOOH	pH10/FeOOH
Before heat treatment					
After heat treatment					
ΔL	-8.05	-3.80	-4.15	-2.42	-1.39
Δa	4.33	2.09	2.85	0.87	0.55
Δb	-10.83	-5.19	-5.29	-3.01	-3.36
ΔE	14.18	6.77	7.31	3.96	3.68

ΔL , Δa , Δb and ΔE indicate lightness difference, red/green difference, yellow/blue difference and color difference of iron oxides yellow samples before and after heat treatment, respectively

烘烤后样品明显变成红色氧化铁。而当铁黄包覆后, 色差值变化明显减小。pH 为 4、6 时, 色差值为 6.77 和 7.31; pH 为 8、10 时, 包覆铁黄的耐热性能较好, 色差值降为 3.96 和 3.68, 这与样品的 TG-DTA 测试结果相一致。表面包覆镁铝的氢氧化物相比本研究中包覆铝氢氧化物的铁黄, 其耐温性稍高^[22]; 而用铈华或三价铁胶体包覆的铁黄^[16], 再在硅酸钠或锡酸钠溶液中水热处理, 耐温性还可提高 70℃ 左右, 优于本研究的包覆铁黄色差测试结果。这提示, 本研究后续工作可考虑采用添加其他元素或水热处理来进一步提升产品耐温性。

3 结论

铁黄包覆溶液的 pH 为 4 时, 铁黄表面包覆层为无定型氢氧化铝; 当 pH 提高至 6、8 和 10 时, 表面包覆层为晶态薄水铝石相。包覆后氧化铁黄颜料在 240℃ 处理 30 min 后, 耐热性有了较大提升, 特别在 pH 为 8、10 时颜料耐热处理后色差值较小, 与表面包覆层羟基氧化铝包覆密切相关。铁黄包覆前后保持了原先的针状结构, 颜料未出现团聚现象; 当 pH 为 10 时, 包覆后颜料除针状包覆铁黄结构外, 出现了较粗的晶态棒状物, 可能由羟基氧化铝在反应过程中自身成核形成, 同时也表现在 DTA 图谱上 246℃ 处出现特殊吸热峰。本研究结果可为塑料及卷材涂料着色用耐温铁黄颜料开发提供理论依据。

参考文献:

- [1] SHEYDAEI M, ABER S, KHATAEE A. Preparation of a novel gamma-FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **392**: 229–234.
- [2] LIU T Q, SONG L N. Preparation and properties of FeOOH-gelatin complex nano-particles. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68(11)**: 1057–1062.
- [3] PENG Y K, TSENG Y J, LIU C L, *et al.* One-step synthesis of degradable T-1-FeOOH functionalized hollow mesoporous silica nanocomposites from mesoporous silica spheres. *Nanoscale*, 2015, **7(6)**: 2676–2687.
- [4] CHEN R F, DENG J, SONG G Q, *et al.* Synthesis of different crystalline γ -FeOOH and their liquid phase transformation. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66(21)**: 2348–2352.
- [5] WANG X J, JIANG X H, GUO X Y, *et al.* Preparation and characterization of β -FeOOH nanowires. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63(11)**: 1033–1036.
- [6] MENG Z, JIA Z B, WEI Y. Research on the mechanism of the formation of nanoparticle of α -Fe₂O₃ powder in aqueous solution with amorphous δ -FeOOH. *Acta Chimica Sinica*, 2004, **62(5)**: 485–488.
- [7] XU J G, LI Y Q, YUAN B L, *et al.* Synthesis and characterization of 3D flower-like α -FeOOH nanostructures. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, **36(1)**: 48–54.
- [8] REN L R, YAN L, WANG Y, *et al.* Influence of Mn-dopant on the structure and morphology of α -FeOOH nanorods. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28(6)**: 1111–1116.
- [9] DONG Y M, JIANG P P, ZHANG A M. Catalytic ozonation degradation of phenol in water by mesoporous α -FeOOH. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25(9)**: 1595–1600.
- [10] YU H Y, CHEN G Z, SUN S X, *et al.* Preparation of α -Fe₂O₃ hollow spheres via random aggregation of β -FeOOH nanorods. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23(12)**: 2115–2118.
- [11] NIE Y L, HU C, LI N N, *et al.* Inhibition of bromate formation by surface reduction in catalytic ozonation of organic pollutants over beta-FeOOH/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**: 287–292.
- [12] LEE S, CHEON J Y, LEE W J, *et al.* Production of novel FeOOH/reduced graphene oxide hybrids and their performance as oxygen reduction reaction catalysts. *Carbon*, 2014, **80**: 127–134.
- [13] ZHANG Y X, HAO X D, DIAO Z P, *et al.* One-pot controllable synthesis of flower-like CoFe₂O₄/FeOOH nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Materials Letters*, 2014, **123**: 229–234.
- [14] ZHU Y H, LI C Z, HU L M. Study on the interface of SiO₂/ α -FeOOH and SiO₂/ α -Fe₂O₃ fine particles. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1995, **11(9)**: 860–864.
- [15] LIANG K, TANG L Y, LI G H. Preparation and characterization of TiO₂/ α -Fe₂O₃ and TiO₂/ α -FeOOH nanocomposite. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40(4)**: 1011–1016.
- [16] SHENG O W, PAN G X, LI J H, *et al.* Progress of preparation technology of heat-resistant coated iron oxide yellow pigment. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33(1)**: 224–227.
- [17] SOICHIRO N, TAKASHI A, KAZUAKI A. Method for Improvement of Properties of Synthetic Yellow Iron Oxide. US, 3969494, 1976.07.13.
- [18] JIHEI S. Preparation of Improved Heat Stable Yellow Iron Oxide Pigments. US, 4374677, 1983.2.22.
- [19] JIHEI S. Heat Resistant Yellow Iron Oxide Pigment. US, 4376656, 1983.3.15.
- [20] ZHU Y H, LI C Z, LUO C Q, *et al.* Effect of silica coating on goethite dehydration process. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1995, **8(5)**: 416–423.
- [21] XUAN S F, LI Y E, CAO H M, *et al.* Study on surface modification of yellow iron oxide pigments with ethyl acetate as potential acid. *China Powder Science and Technology*, 2008, **14(4)**: 38–39.
- [22] 潘国祥, 李金花, 沈辉, 等. 一种具有阻燃功能的耐温氧化铁黄颜料及其制备方法. 中国发明专利, 103627214A, 2014.3.12.
- [23] LU J G, ZHANG J, DING W P, *et al.* Synthesis and characterization of boehmite AlOOH nanotubes. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23(5)**: 899–900.
- [24] DU X L, SUN Y Z. Influence of pH value on crystal structure and microstructure of aluminum hydroxide. *Journal of Zhengzhou University*, 2001, **32(5)**: 39–44.